



**Universitat**  
de les Illes Balears

## **TRABAJO DE FIN DE MÁSTER**

### **Estabilización tartárica. Diseño de una columna de intercambio catiónico**

**Llorenç Tomàs Salom**

**Máster Universitario en Ciencia y Tecnología Química**

**(Especialidad/Itinerario *Química y Física de Materiales*)**

**Centro de Estudios de Postgrado**

**Año Académico 2020-21**

# **Estabilización tartárica. Diseño de una columna de intercambio catiónico**

**Llorenç Tomàs Salom**

**Trabajo de Fin de Máster**

**Centro de Estudios de Postgrado**

**Universidad de las Illes Balears**

**Año Académico 2020-21**

Palabras clave del trabajo:

Estabilización tartárica, Resinas de intercambio catiónico, Vino

*Susana Simal Florindo*

*Josep Maria Natta March*

## INDICE

Resumen.....	5
1. Introducción .....	5
1.1 Características del vino.....	5
1.1.1 Composición química de la uva .....	6
1.1.2 Composición química del mosto .....	7
1.1.3 Principales compuestos químicos del vino.....	7
1.2 Procesos químicos más importantes del vino .....	8
1.2.1 Fermentación alcohólica .....	8
1.2.2 Fermentación maloláctica .....	9
1.3 Etapas de la producción del vino.....	10
1.3.1 Vino blanco.....	10
1.3.2 Vino tinto .....	12
1.4 Problemática de los vinos en baleares .....	15
1.5 Métodos de estabilización tartárica .....	17
1.5.1 Métodos que inducen la precipitación .....	17
1.5.2 Métodos que inhiben la precipitación.....	19
1.5.3 Métodos que eliminan los cationes que inducen la precipitación de tartrato.....	21
1.6 Viabilidad económica .....	25
2. Objetivos.....	26
3. Planificación de experimentos .....	26
4. Materiales.....	27
4.1 Muestras.....	27
4.2 Reactivos químicos, materiales e instrumentación .....	27
4.2.1 Reactivos químicos .....	27
4.2.2 Materiales e instrumentación .....	27
4.3 Determinaciones analíticas .....	33
5. Exposición y análisis de resultados.....	40
5.1 Elección de la resina .....	40
5.2 Puesta a punto de la columna de intercambio catiónico a escala laboratorio.....	41
5.2.1 Cálculos previos para el montaje de la columna .....	41
5.2.2 Cambio en el pH y la conductividad .....	42
5.2.3 Determinación de la saturación de la resina .....	43
5.2.4 Hinchamiento de la resina .....	45
5.2.5 Concentraciones de los iones en los vinos tinto y blanco tras el intercambio .....	46
5.2.6 Conservación de la resina .....	46

5.3 Cata ensayos de laboratorio .....	47
5.4 Puesta a punto de la columna de intercambio catiónico a escala pre-industrial.....	48
5.4.1 Diseño del prototipo.....	48
5.4.2 Saturación de la resina .....	49
5.5 Conservación de la resina de intercambio catiónico .....	49
6. Caso real con un mosto de prensal blanc.....	50
7. Construcción del equipo final a escala industrial .....	52
8. Conclusiones.....	53
9. Bibliografía.....	53
Anexo.....	55
Ficha de datos resina de intercambio .....	55

## Resumen

El ácido tartárico, conocido como el ácido del vino, puede precipitar en cristales de bitartrato potásico una vez embotellado. La precipitación provoca dos problemas importantes para el sector vitivinícola, por un lado, los vinos en los que se precipita el ácido tartárico pierden acidez, y por otro, se provoca una pérdida de interés por parte del consumidor al aparecer “posos” antiestéticos al fondo de la botella. Los vinos obtenidos en las Islas Baleares son poco ácidos debido a la climatología y al terreno de cultivo, siendo por lo tanto menos competitivos que los vinos procedentes de la península Ibérica. Dado que la comisión europea en el año 2009 aprobó en el reglamento de la Comisión (CE) 606/2009 el uso de resinas de intercambio para realizar el proceso de estabilización tartárica, en este proyecto se propone llevar a cabo un estudio que permita a la empresa colaboradora (Antonio Nadal SA) el diseño y construcción de un equipo a nivel industrial para la estabilización tartárica de los vinos, y como efecto adicional, contribuir a disminuir su pH y con ello potenciar las propiedades organolépticas de los mismos. Además, el estudio permitirá disponer de un protocolo de trabajo con el equipo, indicando el volumen de tratamiento en cada regeneración, método de regeneración y conservación de la columna, así como el porcentaje adecuado de vino a tratar.

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 CARACTERÍSTICAS DEL VINO

Según el *Código Internacional de Prácticas Enológicas* se define al vino como:

“El vino es, exclusivamente, la bebida resultante de la fermentación alcohólica, completa o parcial, de uvas frescas, estrujadas o no, o de mosto de uva. Su contenido en alcohol adquirido no puede ser inferior a 8.5% vol.

No obstante, teniendo en cuenta las condiciones del clima, del suelo, de la variedad, de factores cualitativos especiales o de tradiciones propias de ciertas regiones, el grado alcohólico total mínimo podrá ser reducido a 7% vol. por una legislación particular en la región considerada.”

El vino tiene una composición química más compleja que otras bebidas alcohólicas, la mayoría de las sustancias provienen de la uva, aunque otras sustancias se forman a partir de la fermentación alcohólica y algunas otras durante la crianza del vino. Los compuestos mayoritarios del vino son el alcohol etílico, azúcares (glucosa y fructosa), ácidos y enzimas (Butnariu & Butu, 2019).

### 1.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA UVA

Según (Butnariu & Butu, 2019) la composición de los racimos constan en promedio de un 67% de agua, 2% de sustancias curtientes, 2 % de sustancias minerales, 5 % de celulosa, 2 % de nitratos y otros compuestos menores predominando los polifenoles.

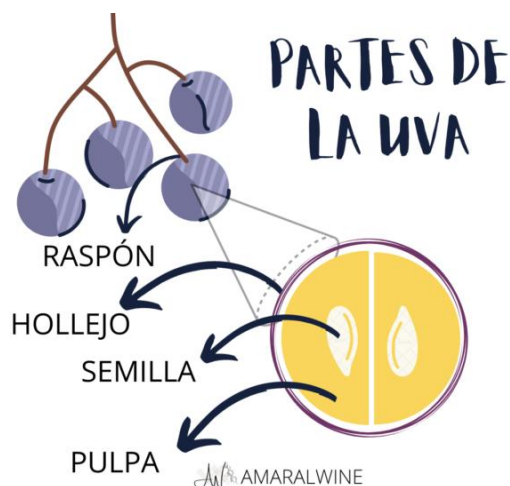


Figura. 1.1 Partes de la uva. Fuente de la imagen <https://amaralwine.com.ar/2021/01/08/partes-de-la-uva/>

En la figura 1.1 se puede observar las diferentes partes de la baya o uva. Esta consta de tres partes, por un lado, el hollejo o piel, semilla y pulpa. Dependiendo de las variedades la uva tendrá las siguientes proporciones promedio: 2 % - 20 % de piel, 73 % - 95 % de pulpa y 2 % - 7 % de semillas (Butnariu & Butu, 2019).

- Piel: Las sustancias fenólicas son las mayoritarias en la piel de la uva, siendo estas antocianinas, flavonas, ácidos fenólicos y taninos.
- Pulpa: Esta es la parte mayoritaria de la uva y consta de entre 25-30 capas de células grandes con membranas celulares que contienen grandes cantidades del jugo vacuolar. Este jugo vacuolar presenta glucosa y fructosa con una proporción 1:1, ácidos orgánicos, destacando el ácido málico y el ácido tartárico, sustancias nitrogenadas, iones metálicos, sustancias pépticas y vitaminas.
- Semillas: La composición de la semilla se basa principalmente de celulosa y agua, aunque a diferencia de con el resto de las partes de la uva, el agua supone entre un 28 % y 40 %, mientras que en la pulpa se puede llegar a superar un 80 % de agua. También están presentes sustancias nitrogenadas, sustancias curtientes, grasas, minerales y ácidos grasos.

---

### 1.1.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MOSTO

El mosto o zumo de uva es un líquido de sabor dulce que se obtiene al prensar la uva. Su composición química depende en gran medida de la variedad, grado de maduración antes de la vendimia, las condiciones climáticas, las características del suelo, las labores agrícolas, etc.

La densidad del mosto varía entre 1.062-1.110 g/L y su composición suele ser la siguiente: agua, siendo la sustancia mayoritaria conformando entre el 70-85 %, también contiene carbohidratos, ácidos orgánicos, sustancias nitrogenadas, compuestos aromáticos, taninos, pigmentos, vitaminas y enzimas.

Existen dos tipos de carbohidratos presentes en el mosto, por un lado, los carbohidratos que participaran en la fermentación alcohólica (glucosa y fructosa), cuya concentración es del orden 150-250 g/L, y por otro lado los azúcares no fermentables, especialmente arabinosa y rafinosa en concentraciones inferiores 0.3-2.0 g/L.

Los ácidos orgánicos libres son el segundo grupo mayoritario después de los carbohidratos. Estos compuestos influyen directamente en el pH del medio, propiciando el desarrollo de sustancias colorantes y olorosas, además la acidez del mosto influye de forma significativamente positiva en el sabor, el color y la aromatización del vino, debido a que favorece la estabilidad microbiológica y fisicoquímica del vino y el proceso de óxido-reducción llevado a cabo durante la fermentación alcohólica. El pH del mosto suele encontrarse entre 3.0-3.9.

Las sustancias nitrogenadas están presentes en concentraciones 0.2-1.4 g/L. Son la principal fuente de alimento para la levadura, y durante el proceso de fermentación entre el 50 % y el 70 % de los compuestos nitrogenados son consumidos por la levadura. De los compuestos nitrogenados restantes se forman alcoholes superiores tras la fermentación (Butnariu & Butu, 2019).

Finalmente, los compuestos fenólicos son los que influyen en las cualidades organolépticas del vino, viéndose favorecidas en medios ácidos (WuDai et al., 2014).

---

### 1.1.3 PRINCIPALES COMPUESTOS QUÍMICOS DEL VINO

El mosto y el vino comparten muchos compuestos químicos. La diferencia de composición química se debe a las reacciones de fermentación. De este modo, así como el mosto es rico en azúcares, el vino es rico en alcoholes y aldehídos (ambos obtenidos durante la fermentación alcohólica).

El etanol puede llegar a representar entre un 8 % en volumen (para vinos de baja graduación) - 18 % en volumen (para vinos de alta graduación). Estos altos porcentajes convierten al etanol como la segunda sustancia mayoritaria del vino después del agua. La principal función del alcohol etílico es la de aportar una estabilidad microbiana al vino gracias a sus características antisépticas.

El segundo grupo de compuestos químicos mayoritarios son los aldehídos. El contenido total de los aldehídos varía en función de la variedad siendo de 15 a 200 mg/L. La presencia de aldehídos libres empeora las propiedades organolépticas del vino, pues generalmente aportan malos sabores. Un exceso de aldehídos en el vino tinto podría provocar la reacción de estos con los

colorantes del vino tinto, causando una turbidez en la disolución conocida como “camisa del vino”.

El resto de los compuestos compartidos por los mostos tienen las mismas funciones.

## 1.2 PROCESOS QUÍMICOS MÁS IMPORTANTES DEL VINO

### 1.2.1 FERMENTACIÓN ALCOHOLICA

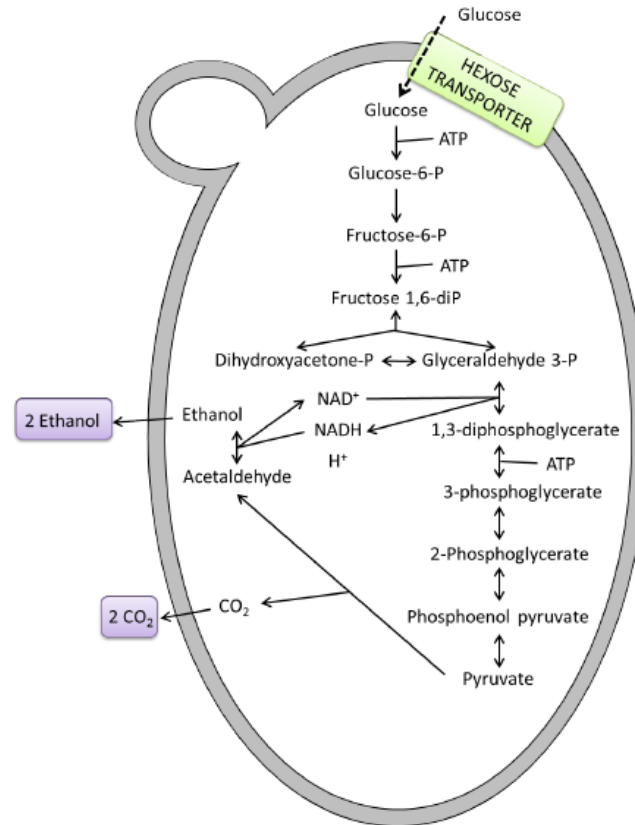


Figura 1.2 Cadenas de reacciones en el proceso de fermentación en el interior de la levadura. Maicas, S. (2020).

Este proceso se basa en la conversión de los azúcares (glucosa y fructosa) presentes en el mosto a etanol. Este proceso lo llevan a cabo levaduras, siendo las más comunes *Saccharomyces cerevisiae*. En la figura 1.2 se observan los diferentes productos y subproductos obtenidos en la fermentación alcohólica. En condiciones anaerobias se producen 2 moléculas de etanol a partir de la reducción del acetaldehído a partir del NADH. A su vez se obtienen 2 moléculas de CO<sub>2</sub> y tres moléculas de ATP (Maicas, 2020).

Durante el proceso de fermentación se deben controlar ciertos parámetros para asegurar el éxito del proceso. Por un lado, se debe controlar la temperatura, siendo los rangos óptimos de temperatura de 26 a 35 °C. Cabe destacar que el proceso de fermentación es exotérmico y por lo que se suele controlar la temperatura de los tanques mediante intercambiadores de calor. Por otro lado, el control del pH es importante para garantizar la estabilidad y la calidad organoléptica del vino acabado, siendo 4.0-4.5 los rangos deseados. Finalmente se debe agitar



la disolución para así promover un contacto más eficiente entre sustrato y la levadura (de Vasconcelos, 2015) (Butnariu & Butu, 2019).

Las fermentaciones se pueden realizar en diferentes tipos de depósitos, por un lado, tanques de acero inoxidable, tanques de cemento y por otro lado barricas de roble. Los primeros se pueden utilizar tanto para la fermentación como para el almacenamiento posterior, además de ser fáciles de limpiar. Las barricas de roble se utilizan generalmente si el objetivo de la fermentación es además la extracción de compuesto fenólicos y aromas de roble (Scollary, 2015).

Cuando el proceso de fermentación ha finalizado, el vino es susceptible a sufrir deterioros debido a la acción de microorganismos y/o a la oxidación, es por ello por lo que se le añade dióxido de azufre, dependiendo de las variedades se añadirán en torno a 20-30 mg/L (de Vasconcelos, 2015).

### 1.2.2 FERMENTACIÓN MALOLÁCTICA

La fermentación maloláctica (FML) es una fermentación secundaria llevada a cabo por las llamadas bacterias lácticas, siendo la más común *Oenococcus oeni*. Este proceso se lleva a cabo en todos los vinos tintos, algunas variedades de vino blanco y en bases de vinos espumosos. La fermentación consiste en una conversión a nivel bacteriano del ácido L-Málico a ácido L-Láctico, entendiéndose como una reacción de descarboxilación con  $\text{NAD}^+$  y  $\text{Mn}^{2+}$  como cofactores de la enzima maloláctica (figura 1.3)(Bartowsky, 2014).

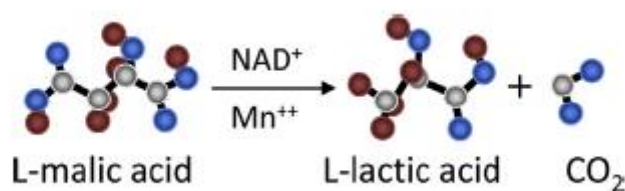


Figura. 1.3. Reacción de la fermentación alcohólica. Fuente de la imagen Bartowsky, E. J. (2014).

El papel de la fermentación maloláctica es la de conseguir tres objetivos:

- Aumentar el pH de la disolución ya que el ácido málico es más fuerte que el ácido láctico.
- Mejorar la estabilidad del vino
- Modificar el aroma y sabor del vino, puesto que el ácido láctico es más suave.

La FML puede ocurrir de forma espontánea, inducida por las bacterias lácticas originarias de las cepas y los hollejos que sobreviven a los procesos anteriores a la fermentación. La FML también puede ser inducida de forma artificial por la bodega.

Cabe destacar que es complicado saber cuándo se producirá la FML. Si esta fermentación ocurre muchos meses después de haberse completado la fermentación alcohólica, pone en riesgo al vino, ya que puede provocar alteraciones en la microflora del vino. Para evitar que esto suceda, se activa la FML mediante la inoculación de las bacterias lácticas. Tradicionalmente esta inoculación se llevaba a cabo al terminar la fermentación alcohólica, pero en los últimos años, se induce la FML durante la fermentación alcohólica. De esta manera se termina el proceso más

rápidamente y además se podrá añadir el óxido sulfuroso para proteger antes al vino del deterioro (Bartowsky, 2014).

Para la mayoría de las variedades de vino blanco no interesa que se lleve a cabo la FML es por ello por lo que se inhibe. Para hacerlo se añade dióxido de azufre. Este compuesto antimicrobiano inhibe las enzimas ATPasas, lo que reduce la actividad de la fermentación maloláctica.

### 1.3 ETAPAS DE LA PRODUCCIÓN DEL VINO

La producción del vino se divide en diferentes etapas dependiendo de los tipos de vinos que se quiera obtener. A continuación, se expondrán los diferentes pasos que se siguen en la producción de vino blanco y de vino tinto.

El primer paso importante de la producción del vino se lleva a cabo durante las etapas de crecimiento y maduración de los granos de la uva. Es importante controlar la maduración, puesto que de ello dependerá la concentración de azúcares y ácidos a la hora de la vendimia. Una uva joven tiene como característica principal una alta acidez, pero una baja concentración de azúcares y de variedades aromáticas, por el contrario, una uva madura tiene una mayor concentración de variedades aromáticas y la cantidad de azúcares es mayor respecto a la uva joven, por el contrario, su concentración en ácidos disminuye dramáticamente, sobre todo el ácido málico. Por lo tanto, según la calidad del vino final se deberá iniciar el tallado de los racimos en el momento donde las concentraciones de las especies ácidas, azúcares y aromáticas sean las deseadas (Catania & Avagnina, 2007).

---

#### 1.3.1 VINO BLANCO

Los pasos que se explicarán a continuación se pueden ver en la figura 1.4 siguiendo los pasos explicados por GR Scollary. (Scollary, 2015).

Una vez terminado el trabajo en el viñedo, se transportan los racimos de uva a la bodega y se lleva a cabo el paso de despallamiento y trituración/estrujamiento. En el despallamiento se procede a la eliminación de los raspones del racimo separando los granos. La eliminación de los raspones evita la absorción de compuestos fenólicos no deseados que puedan aportar un sabor grueso al vino.

La trituración/estrujamiento de la uva suele ser suave evitando dañar las semillas y las pieles consiguiendo que no se liberen enzimas oxidativas. El mosto obtenido debe pasar a una tolva desde donde se bombeará a la prensa o al recipiente de drenaje.

Una vez en la prensa se exprimen las uvas trituradas, recogiendo el zumo que se obtiene hasta que la concentración de contenidos fenólicos dé un sabor inaceptable. Existen metodologías para la obtención de vinos más robustos en las que se deja el zumo en contacto con las pieles de la uva, obteniendo así algo más de sabor y de contenido fenólico (en este caso serán variedades de uva cuyo contenido fenólico sea bajo, potenciando así la concentración de estos).

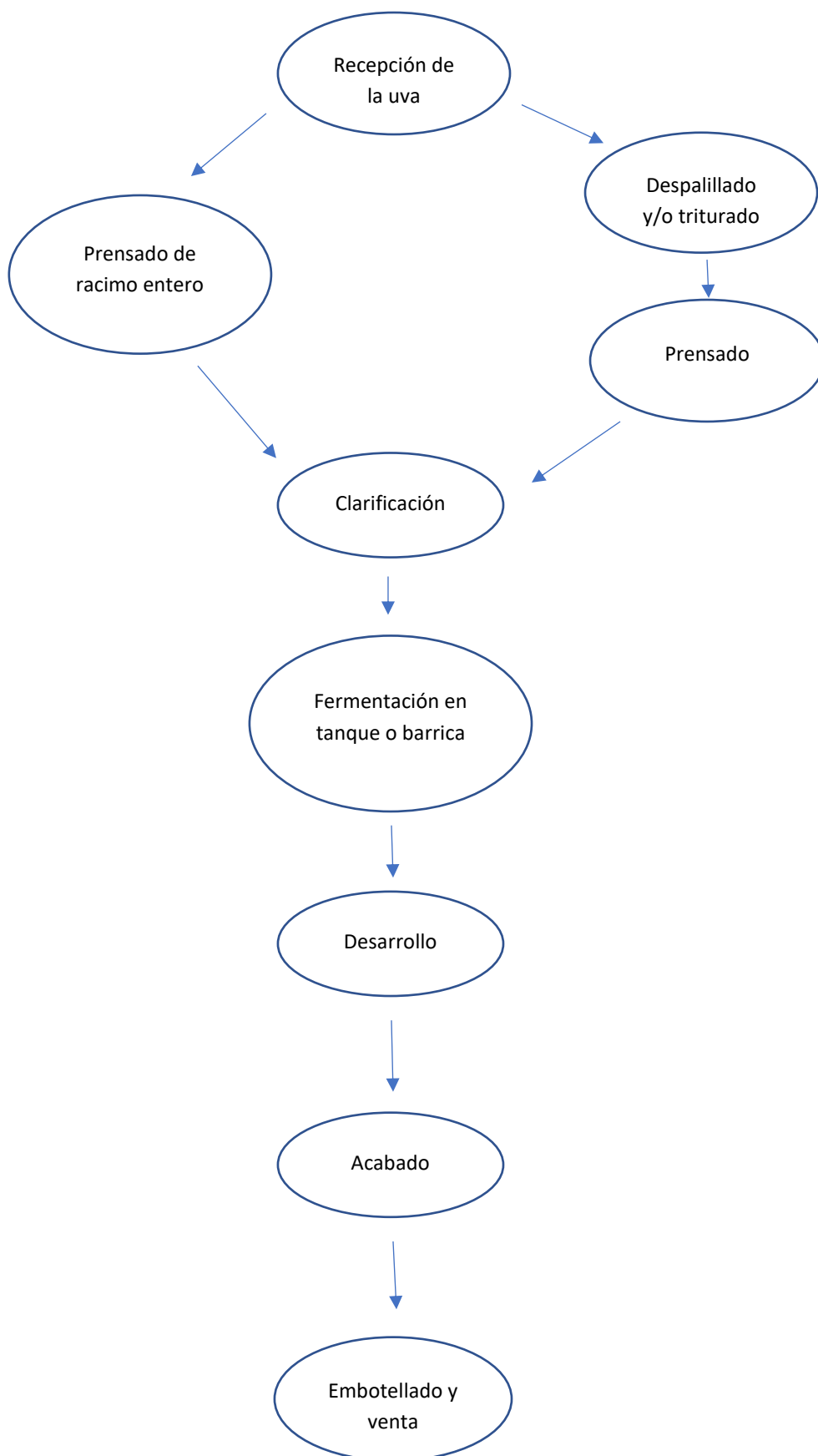


Figura 1.4. Diferentes etapas en la fabricación del vino blanco.

Hay ocasiones en los que directamente se llevan los racimos a la prensa, reventando los granos

directamente. De esta forma se consigue un contacto mínimo de raspones, pieles y semillas en el zumo, evitando que ese jugo se empape de compuestos fenólicos (Bartowsky, 2014).

Una vez el mosto ha sido prensado, se suele clarificar llevándolo generalmente a tanques donde se deja sedimentar los restos sólidos que se arrastran de los anteriores procesos. Es importante llevar a cabo bien el proceso de clarificación para evitar que el vino sea turbio y/o el color del sea “apagado”.

Una vez clarificado, el mosto está preparado para realizar la fermentación alcohólica.

Tras esto se decantan los posos del vino y se separa el caldo (terminología enológica para referirse al vino en proceso de formación), bombeándose a otro tanque.

El siguiente paso es el acabado del vino previo paso al embotellado. En este punto se debe estabilizar el vino para evitar que sufra alteraciones una vez embotellado. Los dos procesos principales que se llevan a cabo son: La estabilización proteica y la estabilización tartárica.

La estabilización proteica consiste en la eliminación de proteínas residuales que podrían desnaturalizarse enturbiando la disolución del vino. Mientras que la estabilización tartárica consiste en evitar la precipitación de bitartratos, principalmente potásico, una vez el vino haya sido embotellado y comercializado.

Finalmente se vuelve a clarificar para eliminar los excesos de compuestos fenólicos, se realizan los últimos ajustes, como la adición de ácido ascórbico que actúa de antioxidante o se verifica la concentración de SO<sub>2</sub>, ajustándola a la concentración óptima. Tras esto se procede al embotellado del vino, para la subsecuente comercialización.

---

### 1.3.2 VINO TINTO

En la figura 1.5 se pueden observar las diferentes etapas en la producción del vino tinto, siguiendo el esquema expuesto por Scollary (Scollary, 2015).

Tras el proceso de maduración en la viña y antes del prensado de la uva se realiza una extracción del color y de los compuestos fenólicos. El objetivo es la extracción de las antocianinas y compuestos fenólicos contenidos en las pieles de la uva y los compuestos fenólicos presentes en las semillas. Existen tres mecanismos para la extracción del color y los compuestos fenólicos, siendo:

- Proceso termal de las uvas y el mosto.
- Maceración carbónica.
- Despalillado/triturado seguido de fermentación en presencia de pieles.

#### **El proceso termal de las uvas y el mosto**

Mediante el proceso termal se pueden conseguir vinos más ligeros y afrutados extrayendo de la uva antocianinas, polisacáridos y taninos. Hay dos mecanismos para lograrlo:

- **Calentamiento flash:** Las uvas maduras y despalilladas se calientan rápidamente a 95 °C y seguidamente se les aplica vacío causando la descomposición de las células de la piel.

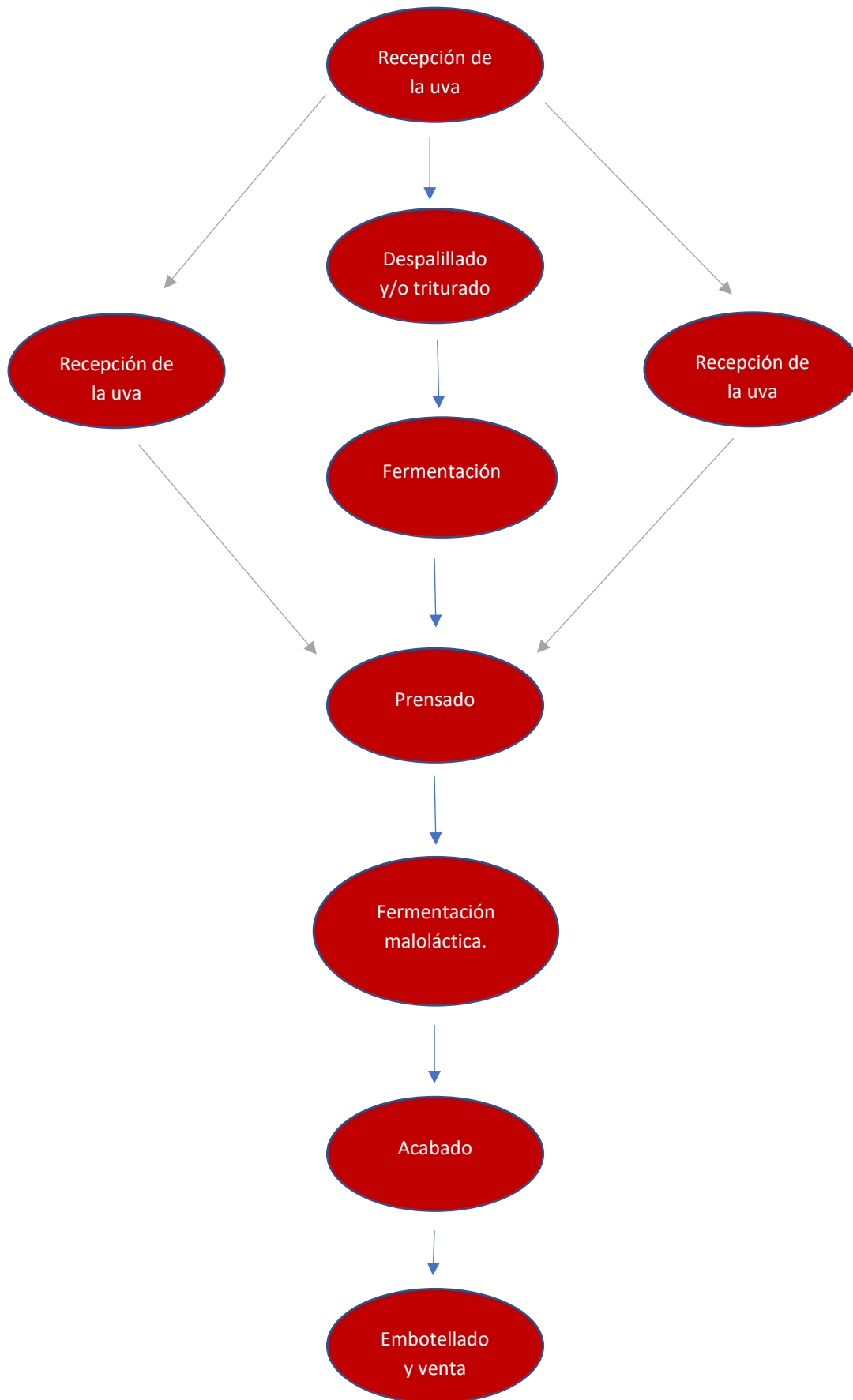


Figura.1.5. Diferentes etapas en la fabricación del vino tinto

- **Termovinificación:** Las uvas se trituran y se calientan a 70-75 °C durante media hora. Tras esto se prensa y se deja enfriar.

Este procedimiento está indicado para uvas con una baja concentración de antocianinas.

### **Maceración carbónica**

Los racimos intactos se colocan en un recipiente cerrado y se mantienen bajo una atmósfera de dióxido de carbono. Las células se asfixian y una fermentación anaeróbica produce un 2% de alcohol etílico. Este proceso puede durar hasta dos semanas en las cuales se debe mantener una temperatura de 32 °C. Se debe terminar antes de que el líquido empiece a emanar de las uvas. Tras esto, se procederá a realizar la fermentación alcohólica, seguida de la fermentación maloláctica. Mediante este método se obtienen aromas de cereza y afresados, pero generalmente los vinos tratados de esta manera no envejecen del todo bien.

### **Despalillado/triturado seguido de fermentación de pieles**

Tras el despalillado y el triturado se pasan las uvas a un tanque para realizar una pre-fermentación. Para ello se trabajará a una temperatura 10 grados más baja de la temperatura de fermentación para inhibir una fermentación completa. El objetivo de esta fermentación previa es la extracción de antocianinas monoméricas para potenciar el color en el vino final. En esta etapa se añade dióxido de azufre para potenciar la extracción y minimizar el crecimiento de levaduras no deseadas.

Tras la fermentación previa se realiza la fermentación alcohólica. A medida que el dióxido de carbono va produciéndose, empuja las pieles de la uva a la superficie y forma una capa superficial llena de pieles de uva. Se debe agitar la mezcla para favorecer la fermentación, potenciar la extracción de los compuestos fenólicos presente en las pieles y las semillas y evitar que, en la parte superior del tanque, donde la piel flota, se produzca ácido acético, ya que la temperatura es mayor debido a una fermentación más rápida.

En estos casos si la temperatura de fermentación es inferior a 20 °C se conservan sabores afrutados, siendo óptimo para vinos más jóvenes, mientras que temperaturas de fermentación de 30-32 °C resultan en vinos más robustos y con mayor complejidad de sabor en boca, aunque pierden parte de su aroma afrutado. La fermentación terminará una vez se hayan consumido todos los azúcares de la disolución.

Tras la extracción de color, se procederá al prensado y luego se llevará a cabo la fermentación maloláctica. A diferencia del vino blanco, para el vino tinto es obligatorio realizar este paso, ya que de por sí tiene una concentración de dióxido de azufre más baja. Esto podría provocar degradaciones del vino por microorganismos. Al realizar la fermentación maloláctica, se consume sustrato que necesitarían esos microorganismos para provocar el deterioro y por lo tanto los vinos estarán más estabilizados. Adicionalmente, la sustitución de ácido málico por ácido láctico suaviza los aromas.

Tras la fermentación maloláctica, se procede al acabado del vino, realizándose la estabilización proteica, la estabilización tartárica y se corrige el contenido en dióxido de azufre.

Finalmente se embotella el vino y se comercializa.

#### 1.4 PROBLEMÁTICA DE LOS VINOS EN BALEARES

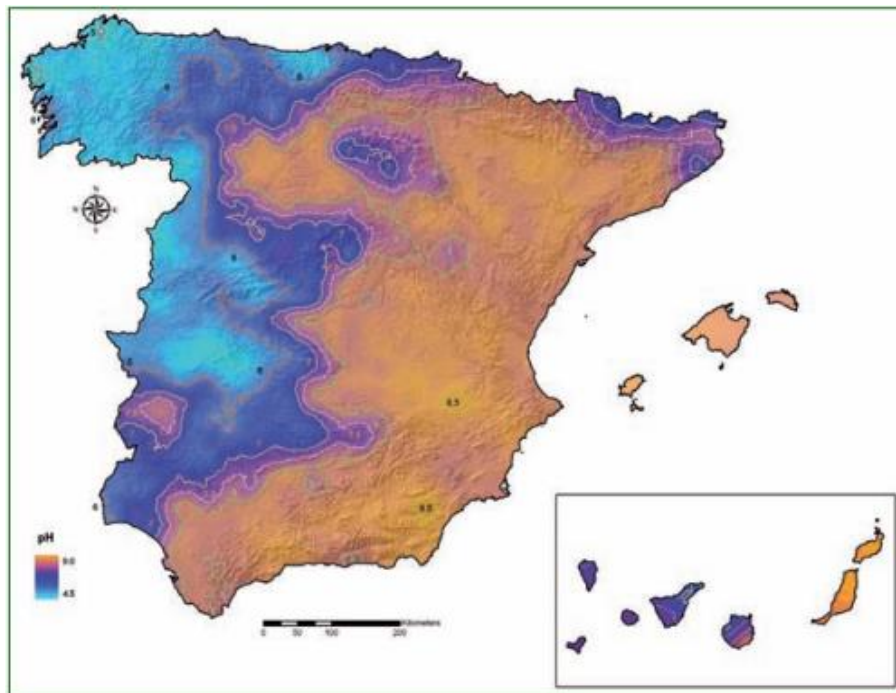


Figura. 1.6. Distribución de pH en los suelos de España. Siendo los colores más anaranjados zonas de pH básico y las zonas azuladas de pH ácido. Fuente de la imagen Guía práctica de la fertilización racional de los cultivos en España. Ministerio de medio ambiente y medio rural y marino.

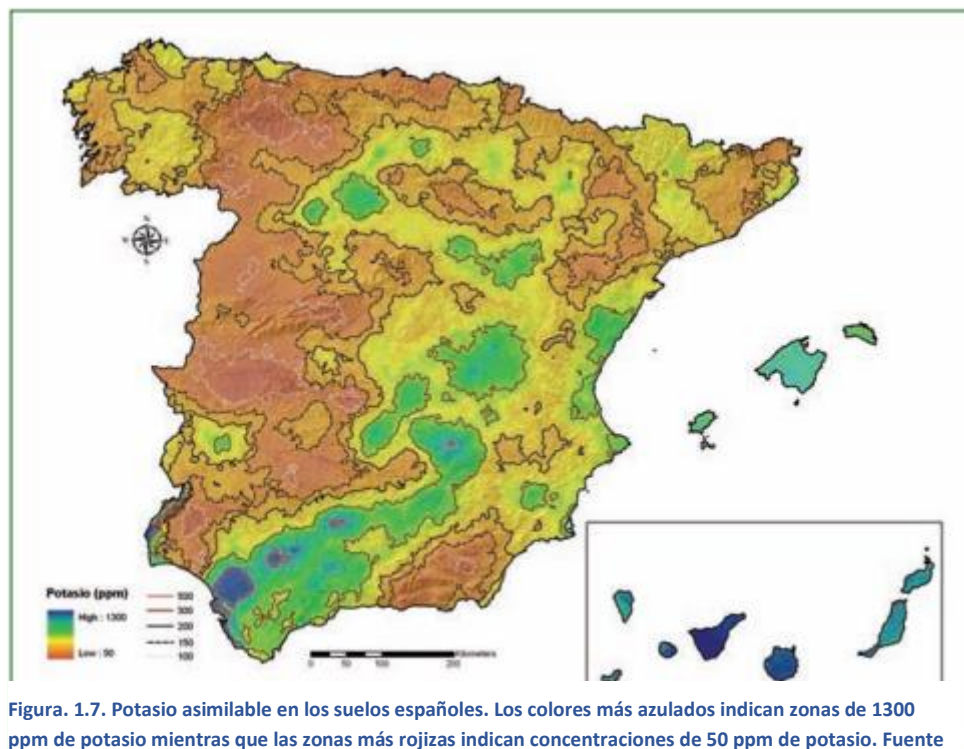


Figura. 1.7. Potasio asimilable en los suelos españoles. Los colores más azulados indican zonas de 1300 ppm de potasio mientras que las zonas más rojizas indican concentraciones de 50 ppm de potasio. Fuente de la imagen Guía práctica de la fertilización racional de los cultivos en España. Ministerio de medio ambiente y medio rural y marino.

En la figura 1.6 se puede observar un mapa de España que hace referencia a pH de los diferentes suelos del territorio español. En la leyenda se marcan los colores más anaranjados como suelos básicos del orden de 9.0, mientras que los colores azul celeste indican suelos de pH ácidos del orden de 4.5. Se aprecia que las islas Baleares tienen un color salmón anaranjado, indicando que los suelos Baleares son de pH básico. Se sabe que los suelos de las islas son ricos en carbonato cálcico, lo que se traduce en vinos con baja acidez (Martínez, 2017).

En la figura 1.7 se observa un mapa que expone de forma aproximada la concentración de potasio en los suelos. Las regiones con colores más fríos tienen concentraciones de  $K^+$  de unos 1300 ppm, mientras que los suelos de colores más cálidos tienen una concentración de  $K^+$  de unos 50 ppm. En Mallorca se aprecia un color verdoso azulado, indicativo de altas concentraciones de  $K^+$  asimilable. Este dato implica que las plantas tenderán a asimilar más potasio y por tanto las uvas aumentarán la concentración del mismo.

Uno de los compuestos ácidos mayoritarios en el mosto es el ácido tartárico o también llamado ácido del vino (suponiendo entre el 25-33% de la totalidad de compuestos ácidos). Como se ha descrito en el apartado **1.1.2** los ácidos orgánicos están relacionados directamente con las propiedades organolépticas del vino.

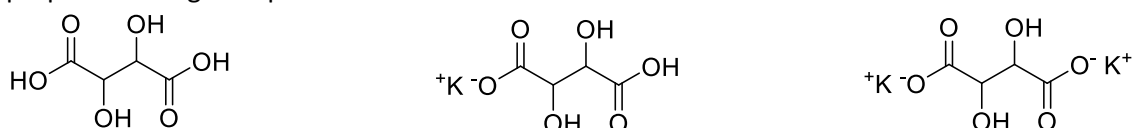


Figura. 1.8. Ácido tartárico y sus sales monoprótica y diprótica.

El ácido tartárico está presente en el caldo en forma ácida, en tartrato y bitartrato (figura 1.8), siendo el  $pK_a$  del ácido tartárico 3.036 y el del tartrato potásico de 4.366. Su presencia es importante para regular el pH de los mostos y los vinos. A medida que la fermentación alcohólica de los azúcares presentes en el mosto va desarrollándose se va obteniendo alcohol etílico lo que puede reducir la solubilidad del bitartrato y, por tanto, tendera a precipitar en forma de cristales (figura 1.9) (Gonçalves et al., 2003).

De este modo se reduce la concentración de ácido tartárico en la mezcla y, por tanto, aumenta el pH del vino, empeorando sus propiedades organolépticas.



Figura.1.9. Cristales de tartrato potásico de un vino tinto.  
Fuente de la imagen Culturacientifica.com



Además de la fermentación alcohólica, existen otros fenómenos que pueden provocar la precipitación de estas sales de bitartrato. Un exceso de iones potasio en la mezcla podría provocar una precipitación de bitartrato potásico, del mismo modo que un exceso de calcio podría conducir a la precipitación de bitartrato cálcico.

Cuando esta precipitación ocurre, se considera que es un vino inestable tartáricamente hablando, siendo de peor calidad con el paso del tiempo. Además, a nivel comercial, un vino con cristales de bitartrato en el fondo de la botella perderá atractivo y se venderá menos que un vino sin estos “posos” en el fondo de la botella (Martínez-Pérez et al., 2020).

Para la determinar la inestabilidad tartárica del vino se realiza el test de Boulton o test de la conductividad. El método consiste en tomar la medida de conductividad al vino antes y después de provocarle una sobresaturación de las sales bitartrato y tartrato con el catión potasio. Mediante un método conductimétrico se determina la disminución de potasio, determinando así los iones de potasio libres en el medio. (Rodríguez, 2020).

Es por estas razones que pese a ser cristales inocuos, las bodegas de vino llevan a cabo procesos de estabilización tartárica en sus caldos, con el fin de evitar la precipitación de estos cristales.

## 1.5 MÉTODOS DE ESTABILIZACIÓN TARTÁRICA

Existen varios métodos para llevar a cabo el proceso de estabilización tartárica. Se pueden clasificar en función de la estrategia a seguir a la hora de aplicar la metodología. Por un lado, existen los métodos cuyo fin es inducir la precipitación de los cristales, otros consisten en añadir un reactivo que evite la precipitación del bitartrato y finalmente, se puede proceder a la eliminación de los cationes que inducen la formación de los cristales de bitartrato.

---

### 1.5.1 MÉTODOS QUE INDUCEN LA PRECIPITACIÓN

---

#### 1.5.1.1 PRECIPITACION INDUCIDA POR FRIO

Este método consiste en replicar la insolubilización espontánea de los cristales de bitartrato a bajas temperaturas, para ello se debe trabajar cerca del punto de congelación. A continuación, se expondrán diferentes variantes existentes.

#### **Estabilización tartárica clásica o de larga duración**

Este proceso se basa en someter al vino a una temperatura cercana al punto de congelación, introduciéndolo en un tanque isotérmico o dentro de una cámara frigorífica que mantenga el vino a esa temperatura durante un periodo comprendido entre los 7-12 días para vinos blancos y 2 a 3 de semanas para los vinos tintos (Martínez-Pérez et al., 2020).

Para evitar una sobresaturación de los tartratos se debe filtrar el vino, evitando fenómenos de protección que impidan el crecimiento de los cristales. Además, se debe realizar un enfriamiento brusco y en agitación para inducir la cristalización de los tartratos en forma de cristales pequeños.

A lo largo de los años se ha perfeccionado este método, añadiendo al vino a estabilizar, entre 30-40 g/hL de tartrato finamente molido. Se debe agitar la mezcla durante de 24 a 36 h. De esta forma se consigue acortar entre 4 a 6 días para llevar a cabo la estabilización (Hidalgo, 2003).

### **Estabilización tartárica por contacto o de corta duración**

Esta técnica de estabilización consiste en añadir el vino dentro de un depósito de fondo cónico (figura 1.10). En el interior del tanque se siembran cristales de tartrato de tamaño igual o inferior a los 50  $\mu\text{m}$  con una cantidad del orden de 400 g/hL. Se debe agitar la disolución para mantener los cristales añadidos en suspensión, favoreciendo así la cristalización de parte de los tartratos presentes en el vino y por tanto estabilizándolo. El tiempo de ejecución de este método es de unas 4 a 6 h y la temperatura de trabajo es de 0 °C. Cabe destacar que se debe añadir un gas inerte dentro del tanque que desplace al oxígeno, para así evitar la oxidación del vino.

Esta metodología es apta para el vino blanco, pero se desaconseja para el vino tinto, pues los coloides y la materia colorante podrían inhibir la cristalización (Hidalgo, 2003).

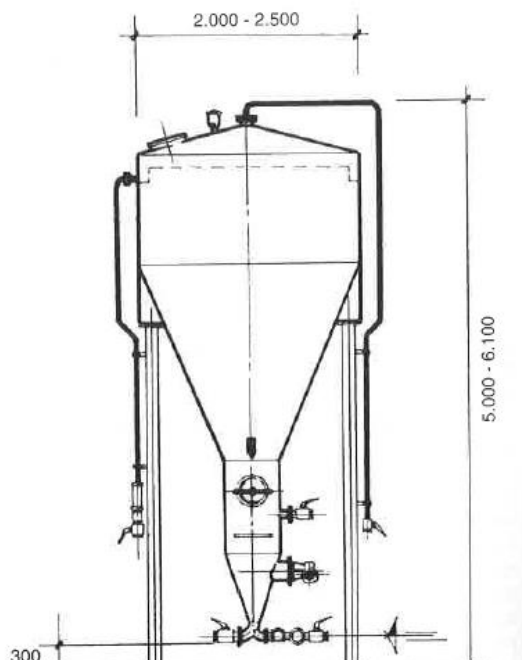


Figura. 1.10. Depósito de fondo cónico. Fuente de la imagen Hidalgo (2003).

### **Estabilización tartárica en continuo**

Este sistema trabaja en continuo, por lo que mediante este proceso se pueden tratar grandes cantidades de vino en poco tiempo. Asimismo, el volumen de la instalación total es reducido si lo comparamos con los métodos anteriores, para tratar los mismos volúmenes de vino (Hidalgo, 2003).

El vino a estabilizar pasa inicialmente por un intercambiador de calor, donde se preenfía con el caldo frío ya tratado que sale del sistema. A continuación, se hace pasar el vino a un intercambiador de calor cilíndrico acoplado a un grupo frío para alcanzar la temperatura de trabajo, cercana al punto de congelación (Hidalgo, 2003).

Tras enfriarse el vino, se hace pasar a un cristizador donde precipitaran los cristales de tartrato, estabilizando el vino.

Normalmente, antes de añadir el vino al cristizador se realiza una siembra de cristales de tartrato finamente molidos de un tamaño más pequeño que 50 $\mu\text{m}$  y en cantidades de 4 a 5 g/L. Estos cristales suelen estar conformados por cristales anteriormente obtenidos mediante el proceso de estabilización (Hidalgo, 2003).

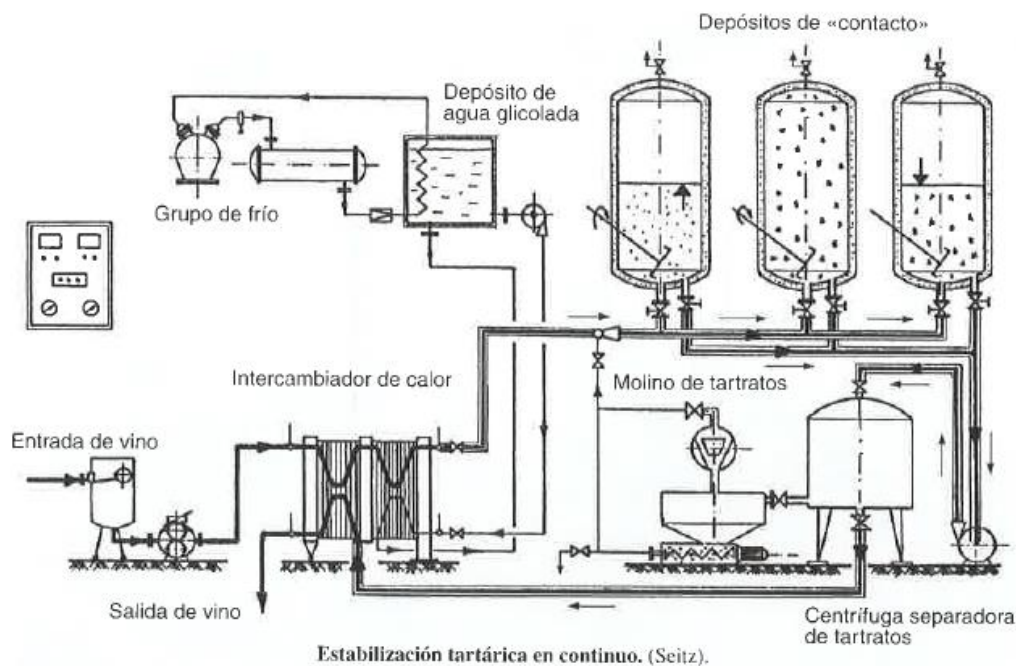


Figura. 1.11. Dispositivo de estabilización tartárica por frío en continuo. Hidalgo (2003)

El tiempo necesario de cristalización es de 90 a 120 min y se debe realizar a agitación constante para así mantener los cristales de la siembra repartidos homogéneamente en la disolución (Hidalgo, 2003).

Tras la cristalización, los vinos deben pasar por un filtrador para eliminar los cristales presentes en la disolución y finalmente salen del ciclo pasando por el intercambiador de calor inicial, enfriando así el vino que iniciara su estabilización. (figura 1.11) (Hidalgo, 2003)

#### 1.5.1.2 OSMOSIS INVERSA

El vino se hace pasar por un dispositivo de osmosis inversa, donde se elimina de forma temporal parte del agua, concentrándose y provocando una precipitación de los tartratos. Adicionalmente, se puede activar la precipitación disminuyendo la temperatura. Una vez se han depositado los cristales de tartrato, se restituye el agua separada inicialmente y de esta forma el vino quedaría estabilizado (Hidalgo, 2003).

### 1.5.2 MÉTODOS QUE INHIBEN LA PRECIPITACION

#### 1.5.2.1 ÁCIDO METATARTÁRICO (MTA)

El ácido metatartárico (MTA) se obtiene al calentar cristales de ácido tartárico a 170 °C y presión atmosférica. Se lleva a cabo un proceso de esterificación parcial entre los grupos funcionales ácidos y alcohólicos (Hidalgo, 2003).

La principal cualidad de este producto es impedir la formación de los cristales de tartratos en los vinos y por tanto evitando su precipitación, obteniendo de esta manera un vino estabilizado (Hidalgo, 2003).

La inhibición de la precipitación de los cristales se debe a que el ácido metartartárico crea una película alrededor de los núcleos de cristalización, impidiendo de esta forma un crecimiento del cristal y por tanto de su precipitación (figura 1.12) (Hidalgo, 2003).

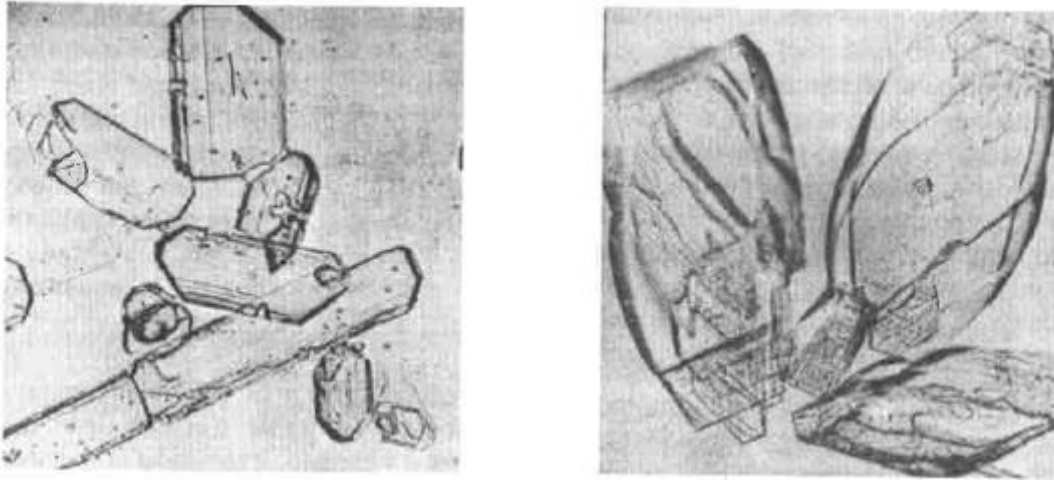


Figura. 1.12. En la izquierda se observan cristales de ácido tartárico y en la derecha, los cristales en presencia de ácido metatartárico. Hidalgo (2003).

### 1.5.2.2 CARBOXIMETILCELULOSA (CMC)

La carboximetilcelulosa (CMC) es un polielectrolito obtenido mediante esterificación de alcoholes primarios libres de las moléculas de glucopiranosas enlazadas mediante enlaces  $\beta$  (1-4) glucosídicos (figura 1.13). A pHs de en torno a 3-4, esta especie tiene de 3 a 4 cargas negativas, pudiendo inhibir la cristalización de los cristales bitartrato. Esto se produce debido a la

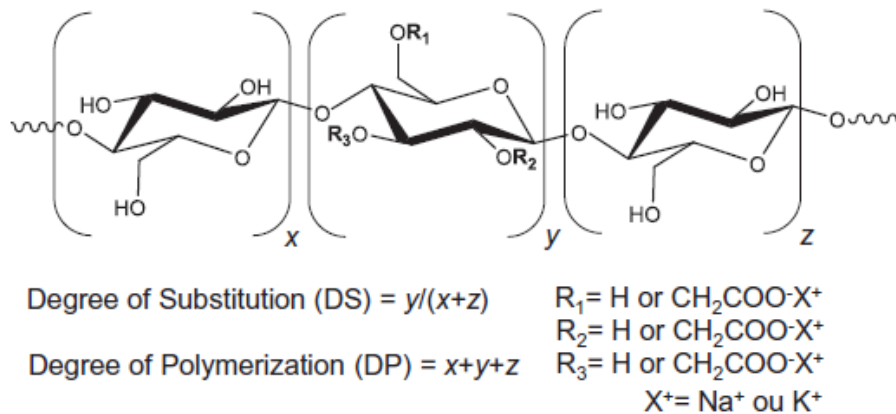


Figura 1.13. Estructura esquemática de CMC. Fuente de la imagen

interacción con la superficie electropositiva de los cristales tartrato donde el potasio ha sido acumulado, inhibiendo así su crecimiento. Además, esta especie puede acomplejarse con los iones calcio y potasio, disminuyendo su concentración libre y evitando que interactúen con los tartratos (Hidalgo, 2003)(Karpf & Trussardi, 2009).

---

### 1.5.2.3 MANOPROTEINAS (MP)

Las manoproteínas (MP) se obtienen fundamentalmente de las paredes de las levaduras en autólisis.

Estas sustancias potencian la capacidad sensorial de los vinos y actúan de la misma manera que la carboximetilcelulosa, aunque con una menor capacidad de inhibición, es por ello que no se suele usar como método único de estabilización sino más bien como un refuerzo a otro método usado (Hidalgo, 2003).

---

## 1.5.3 MÉTODOS QUE ELIMINAN LOS CATIONES QUE INDUCEN LA PRECIPITACIÓN DE TARTRATO

---

### 1.5.3.1 ÁCIDO RACÉMICO

El ácido DL-tartárico ópticamente inactivo o también conocido como ácido tartárico racémico, es un compuesto con afinidad por los iones calcio formando una sal de racemato cálcico muy insoluble. De esta forma se puede eliminar de los vinos una cierta concentración de iones calcio libres, que podrían formar compuestos a medio plazo con el propio ácido tartárico y otros ácidos orgánicos presentes en los vinos (Hidalgo, 2003).

Esta técnica es recomendada usarla cuando la concentración de iones calcio sea de 60-70 ppm en vino tinto y 80-90 ppm en vino blanco, ya que a estas concentraciones las técnicas tradicionales, como por ejemplo el tratamiento por frío, no tienen la capacidad para eliminar el exceso de iones calcio de la disolución (Hidalgo, 2003).

Las dosis deben estar controladas siendo necesaria una relación 3:1 de ácido racémico frente a los iones calcio libres. Si las dosis son inferiores a esta relación se producen precipitaciones lentas e incompletas, mientras que si añadimos un exceso podría provocar una sobresaturación. La metodología de trabajo es añadir la dosis con la disolución en agitación constante durante unos dos días y se recomienda hacerlo en frío para evitar que los iones potasio compitan con los iones calcio en la reacción de precipitación, ya que con bajas temperaturas los iones potasio precipitaran con los tartratos presentes en el vino de forma espontánea. Tras los dos días de agitación se almacena en un tanque y se esperan entre 6-7 días para asegurar que la precipitación de los iones calcio ha sido efectiva (Hidalgo, 2003).

---

### 1.5.3.2 ELECTRODIÁLISIS

La técnica de electrodiálisis permite separar los cationes y aniones en mostos o vinos haciendo pasar la mezcla por un instrumento dializador compuesto por un conjunto de células de electrodiálisis con dos electrodos cargados en sus extremos, siendo el Cátodo (-) y el Ánodo (+)

y colocándose entre ellos membranas semipermeables alternado de tipo aniónico y de tipo catiónico, como se puede apreciar en la figura 1.14. Las membranas catiónicas dejarán pasar a través de ellas los iones potasio y calcio principalmente, mientras que las membranas aniónicas serán permeables a los aniones tartrato y bitartrato (Hidalgo, 2003) (Gonçalves et al., 2003).

El vino circulara por un compartimento entre dos membranas, en la ilustración se denomina compartimento diluido que, al aplicar una corriente eléctrica entre los electrodos, las especies catiónicas tenderán a ir al cátodo, mientras que las especies aniónicas tenderán a ir al ánodo, traspasando las especies catiónicas las membranas catiónicas y las especies aniónicas las membranas aniónicas, quedando atrapadas estas sales en compartimento concentrado en sales (Hidalgo, 2003).

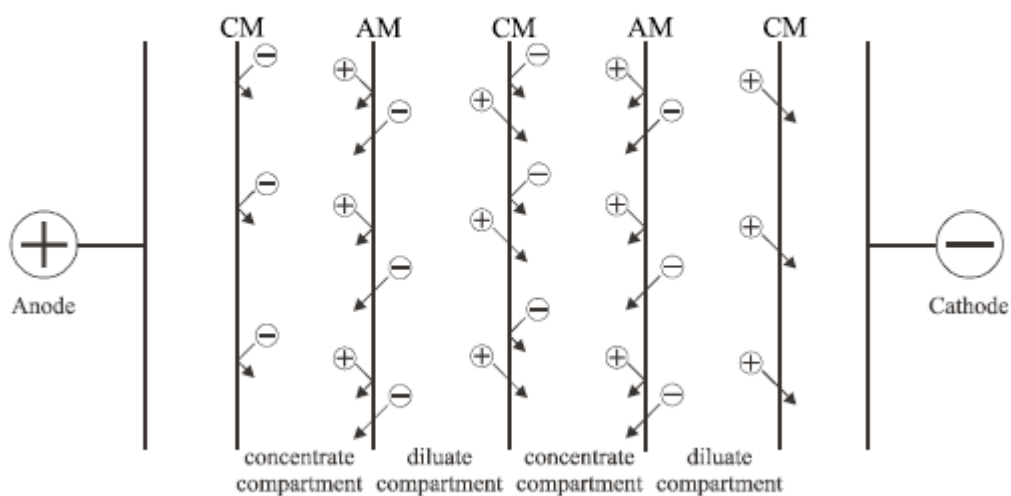


Figura.1.14. Representación esquemática del proceso de electrodiálisis, siendo CM la membrana catiónica y AM la membrana aniónica. Fuente de la imagen Gonçalves, F et al. (2003)

Esta técnica es de las más selectivas, pues únicamente elimina del vino los iones calcio, potasio, tartrato y bitartrato, dejando prácticamente inalteradas las propiedades organolépticas del vino (Hidalgo, 2003).

### 1.5.3.3 INTERCAMBIO IÓNICO

#### **Fundamento teórico**

Un sistema de intercambio de iones se basa en utilizar una sustancia mineral (arcillas y zeolitas) u orgánica insoluble (resinas de intercambio iónico sintéticas), que puede ionizarse en fase acuosa, intercambiando estos iones con los de la solución acuosa. (Kumar & Jain, 2013)

Existen dos tipos de procesos de intercambio, por un lado, el intercambio catiónico y por otro lado el intercambio aniónico. (Kumar & Jain, 2013)

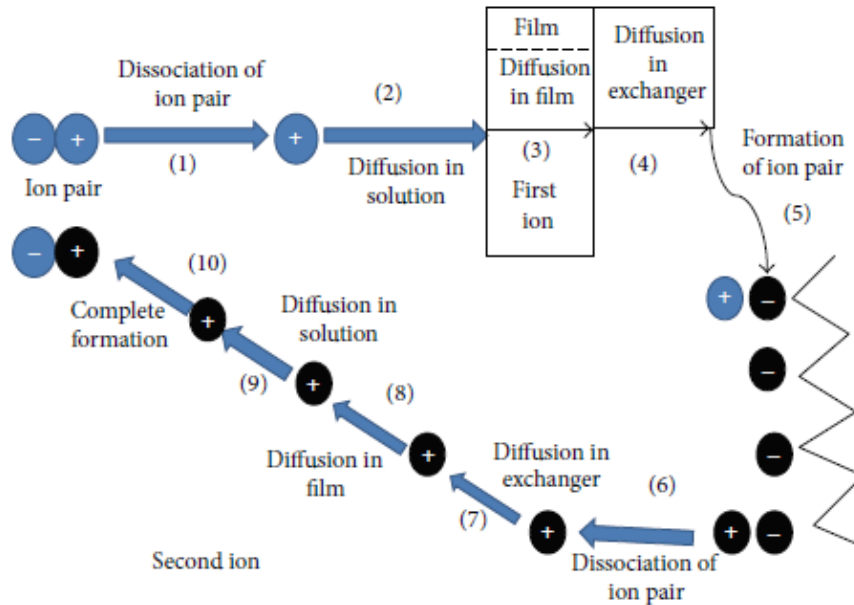


Figura.1.15. Diferentes etapas durante el proceso de intercambio iónico producidos en la disolución. Fuente de la imagen Kumar, S et al. (2013)

En la figura 1.15 se puede ver secuencialmente como se lleva a cabo el proceso de intercambio catiónico. Inicialmente el par de iones de la sal en disolución se disocia (1) y difunde a través de la disolución (2) hasta la capa de la interfase (3), adentrándose en el intercambiador (4) asociándose con el grupo funcional presente en el intercambiador (5). A su vez un catión presente en el intercambiador se disocia de su par (6), difundiéndose a través del intercambiador hacia la interfase entre el intercambiador y la disolución (7), cruzando la interfase (8) y difundiéndose en la disolución (9) hasta formar otro par de iones con el anión de partida. (Kumar & Jain, 2013)

El procedimiento para un proceso de intercambio aniónico es igual, solo que cambiando los signos de los iones.(Kumar & Jain, 2013)

### Características de las resinas

A continuación, se exponen ciertas características de las resinas de intercambio de acuerdo con la Ficha Técnica (FT-TER-006) de la Estrategia Global del Agua (*wateractionplan*) de la empresa Inditex, elaborada con la colaboración de la universidad de A Coruña.

### **Capacidad de intercambio total (eq/L)**

La capacidad de intercambio total es uno de los parámetros más importantes a la hora de escoger una resina, pues corresponde a la capacidad que tiene la resina de intercambiar sus iones intercambiables por iones del medio, en este caso protones por los cationes presentes en el vino. Se expresa en equivalentes por litro (eq/L).

### **Tamaño de grano (mm)**

El tamaño de grano promedio oscila entre 0.04-1.20 mm según *wateractionplan*. A menor tamaño de grano mayor es la tasa de intercambio, pero a su vez un tamaño pequeño de grano provoca una pérdida de carga lo que puede llegar a provocar la ruptura (el punto de ruptura es aquel donde la resina empieza a perder capacidad de intercambio).

### **Variación de volumen (% volumen)**

La resina de intercambio catiónico fluctúa en volumen al estar activada y desactivada. Una resina activada tiene un volumen mayor que una desactivada. Para diseñar el volumen del tanque se deberá tener en cuenta esta variación.

### **Velocidad máxima operacional (m/h)**

Representa la velocidad máxima a la que se puede utilizar la resina a su máximo rendimiento.

### **Concentraciones de regenerante (g/L)**

Representa la concentración que se debe utilizar para regenerar la columna de intercambio. Se suelen expresar diferentes concentraciones en función del método de regeneración que se utilice.

### **Metodología en enología**

En enología se podría utilizar la técnica de intercambio iónico de tres maneras diferentes:

- Utilizando resinas de intercambio catiónico intercambiando los iones potasio por protones.
- Utilizando resinas de intercambio aniónico, donde se intercambiarán aniones tartrato o citrato por hidroxilos.
- Utilizando dos resinas de intercambio (una catiónica y otra aniónica) intercambiando tanto potasio como tartratos por protones y hidroxilos respectivamente.

La única metodología autorizada por la unión europea con el reglamento de la Comisión (CE) 606/2009 es la de intercambio catiónico, pues las otras dos pueden provocar cambios significativos a las propiedades organolépticas y analíticas en los vinos.

El método de intercambio catiónico se muestra efectivo para realizar la estabilización tartárica. Como se intercambian los cationes por protones, se reduce el pH de los vinos, por lo que puede ayudar a potenciar sus propiedades organolépticas y también obtener colores más vivos en el vino, sin embargo, se puede apreciar una ligera disminución de los compuestos fenólicos.

Otro de los beneficios que puede aportar esta técnica es promover la estabilidad oxidativa del vino, pues como la resina no es selectiva, tendrá la capacidad para capturar iones metálicos como el cobre y el hierro, catalizadores de la degradación oxidativa. (Cristina Lasanta et al., 2013)

Las resinas utilizadas deben cumplir con unos requisitos adicionalmente de sus propiedades de intercambio, siendo estas una resistencia mecánica elevada para resistir un elevado número de



ciclos de intercambio y regeneración, adicionalmente deben ser insolubles o no ceder sabor alguno al vino tratado. Las resinas con grupos funcionales sulfónicos cumplen con estas condiciones.

Se podrían utilizar dos tipos de cationes en las resinas sulfónicas para realizar el proceso de estabilización, por un lado, se podrían utilizar cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos que no afecten a la estabilidad del vino, como son  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , de esta forma se extraen cationes que provocan la inestabilidad tartárica ( $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ) además de inhibir la futura oxidación del vino (hierro y cobre).

La otra opción sería intercambiar los iones anteriormente citados por protones, reduciendo de forma notable el pH del vino. Es cierto que el pH se puede reducir en torno a 1.8, hecho que provoca una desnaturalización del vino y por ello se recomienda tratar solamente entre un 10-20 % del vino, pues así se suaviza la bajada de pH y se estabiliza el vino.

## 1.6 VIABILIDAD ECONÓMICA

Al tratarse de un proyecto enfocado al sector privado se intentó comparar la viabilidad económica del método propuesto respecto a los otros métodos usados en el sector enológico.

Tabla 1.1. Comparación de los costes totales en euros por cada hectolitro de vino tratado (C. Lasanta & Gómez, 2012)

Table 3. Costs of tartrate stabilisation.					
	Method	Direct costs (€/hl)	Amortization (€/hl)	Total costs (€/hl)	Rate <sup>e</sup> (%)
Gomez <i>et al.</i> , 2002 <sup>a</sup>	Cold treatment	0.76	0.19	0.95	100
	Ion exchange	0.07	0.04	0.11	11.58
	Electrodialysis	0.56	0.58	1.14	120
Low <i>et al.</i> , 2008 <sup>b, c</sup>	Cold treatment	1.38	0.67	2.05	100
	Cold treatment with seeding	3.74	0.69	4.43	216.10
	Semicontinue cold treatment	1.99	0.72	2.71	132.20
	Continue cold treatment	2.60	0.66	3.26	159.02
	Electrodialysis	3.1	1.57	4.68	228.29
Rondeau, 2011 <sup>d</sup>	MTA	0.07	–	0.07	7.40
	CMC	0.7	–	0.7	73.68
	MP	3.0	–	3.0	315.78

<sup>a</sup> Adapted from Gómez *et al.* (2002).  
<sup>b</sup> Adapted from Low *et al.* (2008).  
<sup>c</sup> Currency at April 7, 2012: 0.787 €/AUD.  
<sup>d</sup> Extracted from Rondeau (2011).  
<sup>e</sup> Rate considering cold treatment as 100.

En la tabla 7.1 se recogen diferentes estudios de viabilidad económica realizados por diferentes autores. En la tabla se puede ver los costes directos comunes, como son la energía, los reactivos, coste de personal, materiales, agua y perdidas de vino y por otro lado los costes indirectos como son los de amortización suponiendo un periodo de vida útil de 10 años. Los costes del segundo artículo (Low et al, 2008) son superiores a los del primero (Gómez et al., 2002) por las diferencias en el tiempo y lugar geográfico en el que se realizó. Se toma como referencia el método tradicional de la estabilización por frío y se hace un balance económico de cada metodología comparándose con la referencia. Se puede ver cómo la tecnología del intercambio iónico es la segunda más barata, solo superada por el MTA (ácido metatártarico). Y los métodos de electrodiálisis y manoproteínas (MP) los más caros. (C. Lasanta & Gómez, 2012).

## 2. OBJETIVOS

La precipitación de sales de bitartrato y el alto pH en el vino constituye un problema, especialmente en zonas vitivinícolas con elevada presencia de calcio y potasio, como sucede en las Islas Baleares. Por este motivo, la empresa Antonio Nadal SA – Celler Tianna Negre se propuso realizar el diseño e instalación de un sistema adecuado para resolver dicho problema.

El presente trabajo final de máster ha tenido como objetivo fundamental el contribuir al diseño de una columna de intercambio catiónico a escala industrial para la estabilización tartárica y aumento de la acidez de vinos mallorquines. Este objetivo principal se puede desglosar en los siguientes objetivos parciales:

- A partir de la información bibliográfica, seleccionar la resina de intercambio y las condiciones de operación más adecuadas.
- Evaluar el funcionamiento de la columna de intercambio catiónico a escala de laboratorio diseñada.
- Establecer el porcentaje de vino a tratar, mediante intercambio iónico, más adecuado desde el punto de vista sensorial.
- Evaluar el cambio de escala del prototipo a nivel pre-industrial, sentando las bases para la posterior construcción a escala industrial.

## 3. PLANIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS

Dada la naturaleza del presente trabajo, la planificación de experimentos se llevó a cabo de manera secuencial, ya que la información obtenida en cada actividad permitió proceder al diseño de la siguiente. El general, la planificación puede describirse como sigue:

- Fase 1: Elección del tipo de resina más adecuada y selección de la resina comercial, de acuerdo con las siguientes premisas: alta capacidad total de intercambio, tamaño medio del grano, coeficiente de uniformidad cercano a 1, hinchamiento bajo, velocidad máxima operacional alta, volúmenes de regeneración necesarios bajos.
- Fase 2: Puesta a punto del sistema a escala de laboratorio, procediendo al diseño, montaje y puesta a punto de la columna de intercambio iónico, la determinación de la saturación de la columna, del procedimiento para su regeneración, y evaluación de su funcionamiento con vino blanco y tinto.
- Fase 3: Diseño y montaje de la columna a escala semi-industrial. Evaluación de su funcionamiento con vino blanco.

## 4. MATERIALES

### 4.1 MUESTRAS

Se realizaron ensayos con dos tipos de vino:

#### Vino blanco

Dado que en las fechas en las que se inició este trabajo no se disponía de vino blanco sin tratamiento tartárico, se utilizaron tres muestras comerciales de vino blanco, provenientes de las variedades de uva *Prensal blanc* y *Sauvignon blanc*.

De la variedad blanca *Sauvignon blanc* se utilizó el vino almacenado en depósito en las instalaciones de Antonio Nadal Sa y de la variedad *Prensal blanc* se utilizó vino embotellado de la marca "Prensal Blanc KM.1 Eco". Estas muestras habían sido estabilizadas tartáricamente mediante el uso de carboximetilcelulosa; con esta técnica, todos los iones  $K^+$  que inicialmente estaban en el mosto, continúan estando presentes en el vino, no se han eliminado. Por tal motivo, consideramos aptas a las muestras para realizar ensayos de intercambio iónico.

Para la muestra pre-industrial se utilizó mosto de la variedad *Prensal blanc* no estabilizado tartáricamente producido en el Celler de Tianna Negre.

De vino tinto, se utilizaron muestras de la variedad *Manto negre* procedente del Celler de Tianna Negre. Como los anteriores fue estabilizado tartáricamente usando carboximetilcelulosa.

### 4.2 REACTIVOS QUÍMICOS, MATERIALES E INSTRUMENTACIÓN

#### 4.2.1 REACTIVOS QUÍMICOS

- HCl 37 % PRS-CODEX (PANREAC).
- Resina de intercambio catiónico fuerte Lewatit MonoPlus S108.
- HCl 31.5 % calidad alimentaria suministrada por la empresa ECOQUIMIC.



Figura. 4.1. Resina de intercambio fuerte Lewatit MonoPlus S108.

#### 4.2.2 MATERIALES E INSTRUMENTACIÓN

Se utilizaron los siguientes materiales:

#### **Columna cromatográfica con placa filtrante y poro 0**

La columna cromatográfica utilizada tiene las siguientes características:

Diámetro externo<sub>Columna cromatográfica</sub> = 27.38 mm.

Diámetro interno<sub>Columna cromatográfica</sub> = 26.32 mm.

Altura columna cromatográfica (h) = 418.30 mm.

Marca: AFORA.

Material: Vidrio de Pyrex.



Figura. 4.2.  
Columna cromatográfica con la resina de intercambio en su interior.

### **pHmetro GLP 22**

Marca: Crison.



Figura.4.3. pHmetro Crison GLP 22.

### **Conductímetro GLP 31**

Marca: Crison.



Figura. 4.4. Conductímetro Crison GLP 31.

### **Bomba peristáltica**

Marca: J.P Selecta SA.

Modelo: Percom I.

Caudal regulable de 1080-73800 mL/h.

Rango de velocidad: 20-200 rpm.



Figura. 4.5. Bomba peristáltica Percom I.

### **Adaptadores de sondas de conductividad y pH para experimentación en continuo**

Piezas metálicas de acero inoxidable, en los laterales tienen dos orificios donde se conectarán las mangueras, haciendo que entre el vino dentro del circuito. En la parte superior tiene un orificio revestido con goma aislante donde se introducirá la sonda. Estas piezas fueron fabricadas por el herrero de la empresa con este diseño personalizado.



Figura. 4.6. Adaptadores de sondas de conductividad y pH para la experimentación en continuo.

### **Analizador fotométrico enzimático químico**

Marca: Food Quality by biosystems.

Modelo: Y15.

Especificaciones:

Fotómetro enzimático/químico.

75 resultados/Hora.

Hasta 72 posiciones de muestra.



Figura. 4.7. Analizador fotométrico y enzimático químico.

Hasta 30 posiciones de Reactivos.

Volumen de muestra programable de 2 µl - 80 µl.

Volúmenes de reacción admisibles 180 µl - 800 µl.

Filtros 340, 405, 420, 520, 560, 600, 620, 635, 670 nm.

Dimensiones 840 x 670 x 615 mm (long. x prof. x alt.).

Peso 45 kg.

Para realizar los ensayos se utilizaron diferentes kits enzimáticos que expondré a continuación:



Figura.4.8. Ions multical Foodquality.

Tabla 4.1. Concentraciones de los iones en cada muestra patrón.

Calibrador Multiparamétrico

Parámetro	U	1	2	3	4	5
Calcio	mg/L	20,3	40,5	81,0	121,5	162,0
Cobre	mg/L	0,8	1,6	3,2	4,7	6,3
Hierro	mg/L	3,4	6,8	13,5	20,3	27,0
Potasio	mg/L	34	68	135	203	270

Trazabilidad: patrón primario acuoso

### **Kits enzimáticos**

#### Ions Multical Foodquality

Este kit enzimático se utilizará como disolución patrón en conjunción con los kits enzimáticos de determinación de los iones. Consta de 5 dosificadores y cada uno de ellos contiene una concentración determinada de los iones que se ven en la tabla.

#### Calcium

Método de determinación: Análisis colorimétrico.

Descripción de la reacción: El calcio disuelto en la muestra reacciona con Arsenazo III.

Análisis: El aumento de color es directamente proporcional a la concentración de calcio en la muestra.

Volumen del kit: 80 mL.

Límite de detección 2 mg/L.



Figura. 4.9. Kit enzimático para la determinación del calcio.

### Hierro

Método de determinación: Análisis colorimétrico.

Descripción de la reacción: El hierro reacciona con la ferrozina (3-(2-piridil) - 5,6-bis(4-fenilsulfónico) - 1,2,4-triazina) en medio ácido y en presencia de un agente reductor.

Análisis de los resultados por el equipo: El aumento de color es directamente proporcional a la concentración de hierro presente en la muestra.

Volumen del kit: 100 mL.

Límite de detección: 0.1 mg/L.



Figura. 4.10. Kit enzimático para la determinación de hierro.

### Cobre

Método de determinación: Análisis colorimétrico.

Descripción de la reacción: El cobre reacciona con PAESA (a 4-(3,5-dibromo-2-piridilazo)-N-etil-N-sulfopropilánilina) en medio ácido y en presencia de un agente reductor.

Análisis de los resultados: Un aumento de color es directamente proporcional a la concentración de cobre.

Volumen del kit: 100 mL.

Límite de detección: 0.4 mg/L.



Figura. 4.11. Kit enzimático para la determinación de cobre.

### Potassium

Método de determinación: Método enzimático para la determinación de potasio.

Descripción de la reacción: El ion potasio reacciona con fosfoenolpiruvato y ADP, formando ATP y piruvato. Seguidamente el piruvato reacciona con NADH en medio ácido y se obtiene lactato y  $\text{NAD}^+$ .

Análisis de los resultados: A través de un espectrómetro se determina cuanto NADH se ha consumido, de esta forma se determina la concentración de iones potasio.

Volumen del kit: 80 mL.

Límite de detección: 8 mg/L.



Figura. 4.12. Kit enzimático para la determinación de potasio.

### **Botellas porta muestras de vidrio opaco y tapones.**

Volumen de botellas: 25 mL y 500 mL.

Tapones para enroscar.



Figura. 4.13. Frascos ambar de 500 mL (izquierda) y de 50 mL (derecha).

### **Materiales para la columna de intercambio catiónico preindustrial**

Botella bobinada en poliéster reforzado con fibra de vidrio y revestimiento de membrana de pvc (liner) interior en P.E grado alimentario.

Marca: Pollet water group.

Modelo: BI BLOC 75 litros WS 1”.

Dimensiones de la botella:

Diametro de la botella: 335 mm.

Altura de la botella: 1568 mm.

Válvula clack manual de entrada y salida con crepina

Marca: Pollet water group.

Diametro de entrada y salida: 30 mm.

Tubo distribuidor con crepina

Marca: Pollet water group.

Diametro del tubo distribuidor: 30 mm.

Definición de crepina: Componente que se ubica en el interior de la botella del descalcificador, acoplado en la parte inferior de la válvula. Su misión es canalizar el agua e impedir fugas de resina.



Figura.4.14. Botella bobinada y tubo distribuidor con crepina.



Figura. 4.15. Válvula clack manual de entrada y salida con crepina.



#### Adaptador de sonda para experimentación pre-industrial

En la figura 4.16 se observa el adaptador utilizado para la experimentación en continuo del caso práctico. En los extremos y mediante adaptadores se conectan las mangueras de entrada y salida de muestra y en la parte central se coloca la sonda de pH.

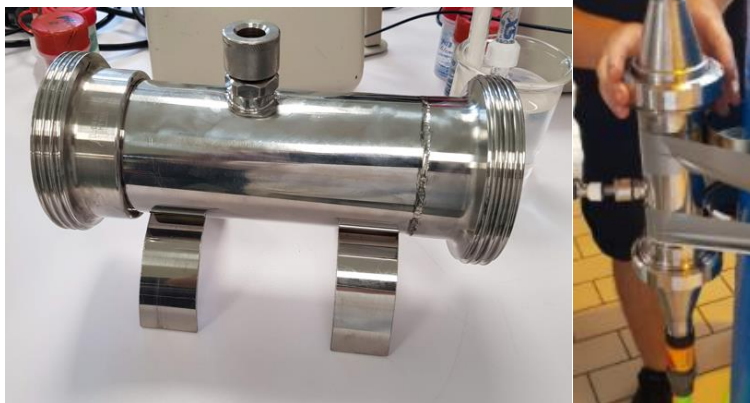


Figura 4.16. Adaptadores de sonda para experimentación pre-industrial.

#### Bomba peristáltica industrial

Marca: Invia.

Modelo: AS. 100.

Caudal: 10-100 hL/h.

Rango de velocidad: 7-60 rpm.



Figura 4.17. Bomba peristáltica industrial.

### 4.3 DETERMINACIONES ANALÍTICAS

#### 4.3.1 MONTAJE Y ACTIVACIÓN DE LA COLUMNA DE INTERCAMBIO

En primer lugar, se pesaron 69.5 g de resina Lewatit MonoPlus S108 y se añade con espátula a la columna cromatográfica. A continuación, se hace pasar agua osmotizada a un caudal de 0.0082 m<sup>3</sup>/h (velocidad lineal de 15 m/h) durante 10 min, reduciendo el caudal a 0.0027 m<sup>3</sup>/h (velocidad lineal de 5 m/h) durante 2.5 h más para hidratar la resina (figura 4.18). Al terminar la hidratación, se añade a un caudal de 0.0027 m<sup>3</sup>/h (5 m/h) 200 g de disolución de HCl al 8% (p/p). Para la activación inicial el fabricante recomienda realizar una doble regeneración. Al finalizar la regeneración, se vuelve a hacer pasar agua abundante durante 30 min.



Figura. 4.18. Columna de intercambio catiónico activada.

#### 4.3.2 DETERMINACIÓN DE CAMBIO DE PH Y CONDUCTIVIDAD

Para la determinación del cambio de pH y de conductividad se llevó a cabo el siguiente procedimiento. En primer lugar, se determinó el pH y la conductividad del vino a ensayar previo paso por la columna de intercambio catiónico. Las determinaciones se realizaron con el pHmetro GLP 22 y la conductividad con el conductímetro GLP 31.

En segundo lugar, se eluyó 60 mL de muestra por la columna de intercambio a un caudal 0.027 m<sup>3</sup>/h (velocidad lineal 5 m/h) y se recogió en un vaso de precipitados de 250 mL. En caso de ser la primera muestra que se eluyó después de la regeneración, evitar recoger los primeros 20 mL, para evitar recoger agua acidificada.

Finalmente, se determina el pH y la conductividad recogida en el vaso de precipitados utilizando los equipos anteriormente citados.

#### 4.3.3 DETERMINACIÓN DE LA SATURACIÓN DE LA RESINA DE INTERCAMBIO

La determinación del volumen de saturación de la resina se llevó a cabo mediante la medida en continuo, del pH y conductividad de las muestras de vino a la salida de la columna. Se conectó mediante adaptadores (soportes de construcción propia) las sondas de pH y conductividad a un circuito por



Figura.4.19. Montaje para la determinación en continuo del pH y la conductividad del vino a la salida de la columna.

donde circulará el vino que ha sido tratado por la columna, recogíendose el producto en un depósito (figura 4.19).

Una vez se terminó el montaje se eluyó la muestra de vino a través de la columna, recogiendo lecturas de pH y conductividad cada 60 mL eluidos. Se trabajó a un caudal de 0.0063 m<sup>3</sup>/h (velocidad lineal 11.54 m/h).

Se tomaron valores de pH y conductividad hasta que se estabilizaron. Una vez completado el ensayo se procedió a la regeneración de la columna de intercambio catiónico.

#### 4.3.4 PROTOCOLO DE REGENERACIÓN DE LA COLUMNA DE INTERCAMBIO CATIONICO EN ENSAYOS DE LABORATORIO

En los ensayos de laboratorio se regeneró la resina de intercambio a co-flow (co-corriente) de acuerdo con el siguiente procedimiento: En primer lugar, se elimina la suciedad que pueda haber quedado ocluida en los huecos de la resina, haciendo pasar agua de osmosis durante unos minutos. A continuación, para activar la columna, se hace pasar 200 g de disolución HCl 8 % (p/p) con un caudal de 0.0027 m/h (velocidad lineal 5 m/h), seguida de un volumen de agua osmotizada de unas 6 veces el volumen de la resina (318 mL) para eliminar el exceso de ácido en la columna.

#### 4.3.5 HINCHAMIENTO DE LA RESINA

La medida del hinchamiento se realizó con el siguiente procedimiento: Cuando la resina está desactivada se marca con un rotulador de vidrio el nivel en el que está la parte superior de la resina. Seguidamente, se regenera y se hincha. Cuando eso ocurra se marca con el rotulador de vidrio la parte superior de la resina. Se miden las diferencias de altura y se puede calcular el porcentaje de resina hinchada.

#### 4.3.6 PREPARACIÓN DE MUESTRA PARA ANALISIS EN KITS ENZIMATICOS

Para realizar la determinación de cationes en disolución se siguieron los siguientes pasos para la preparación de las muestras.

En primer lugar, se debe calibrar el instrumento de análisis fotométrico con el kit ions multicanal.

Colocar en el rack los kits de reactivos necesarios para la determinación. En el caso de la ilustración se ve en la izquierda los reactivos ordenados de arriba hacia abajo, siendo en primer lugar, agua destilada, blanco de la disolución salina,



Figura 4.20. Rack de reactivos y muestras del analizador enzimático.

reactivos A y B del potasio y finalmente reactivos A y B del calcio (figura 4.20).

Adicionalmente colocar los racks de muestra necesarios para llevar a cabo el ensayo. En cada posición numérica podemos añadir una cubeta de reacción con un volumen de 2 mL de vino. En la figura 4.20 se observa cómo se colocan de forma alternada muestras de vino tinto y vino blanco.

Una vez preparadas las muestras y los reactivos, se programará el software, nombrando cada posición y se procederá al inicio de los ensayos. El instrumento, recogerá los volúmenes indicados por el fabricante tanto de los reactivos como de las muestras y los depositará en el reactor. Como se puede ver en la figura 4.21, el reactor consta de un disco plástico con una gran cantidad de celditas de reacción.

Cada determinación utilizará una metodología distinta que viene indicada en la hoja de referencia del kit.



Figura 4.21. Reactor donde se encuentran las diferentes celdillas de reacción.

#### 4.3.7 MONTAJE Y ACTIVACIÓN DE LA COLUMNA DE INTERCAMBIO CATIÓNICO PARA ENSAYOS A ESCALA PREINDUSTRIAL.

Para proceder al montaje de la columna, se coloca el tubo distribuidor con la crepina en el interior de la botella. Después de colocarse, se añaden 50 L de la resina Lewatit MonoPlus 108S en el interior de la botella con cuidado de que caigan gránulos dentro del tubo



Figura 4.22. Adición de resina en el interior de la botella.

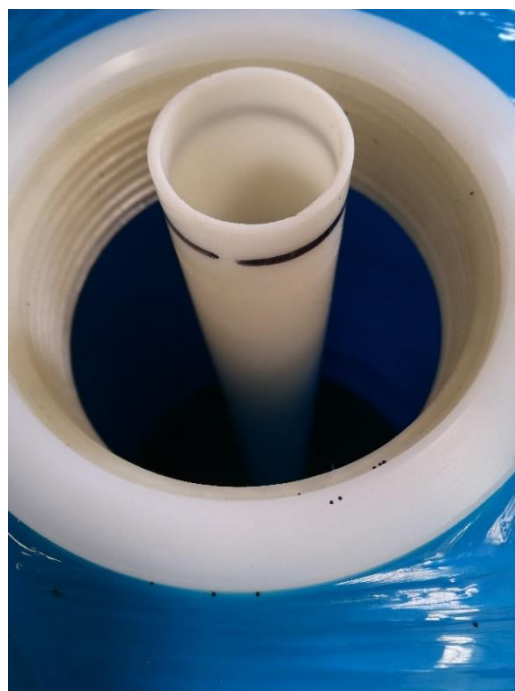


Figura 4.23. Vista de la resina en el fondo de la botella.



Figura. 4.24. Unión de la crepina de la valvula clack al tubo distribuidor.



Figura.4.25. Columna de intercambio catiónico montada.

distribuidor (figuras 4.22 y 4.23). Finalmente se conecta la crepina de la válvula al tubo distribuidor, (en la figura 4.24 se ve como quedaría la conexión), y se enrosca en la botella, sellandola con teflon (figura 4.25).

Una vez realizado el montaje de la columna se procederá a la hidratación de la resina de intercambio catiónico. Para ello se hace pasar durante 15 minutos agua osmotizada a flujo rápido entre 1.50-2.00 m<sup>3</sup>/h conectando la tubería a la válvula Upflow (inlet), lo que provocará que el agua se introduzca por la crepina situada en la parte inferior del tubo distribuidor y suba por la botella hasta llegar a la parte superior de la misma y salga por la crepina situada en la válvula por el canal Downflow (outlet), que estará conectada al desagüe. Tras los 15 min, se reducirá el caudal a 0.45 m<sup>3</sup>/h (velocidad lineal 5 m/h) y se hará pasar a través de la columna agua durante 2 h. Esto se conoce como hidratación a contracorriente.

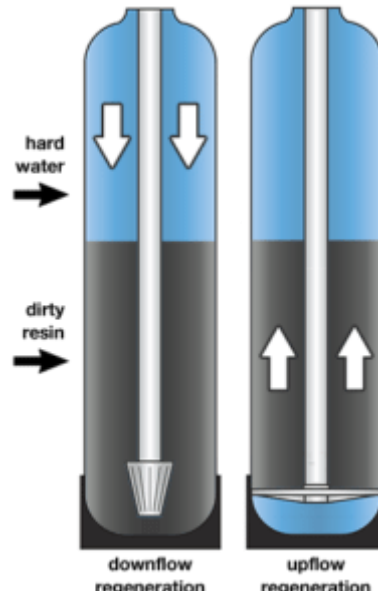


Figura. 4.26. Regeneración downflow y upflow. Fuente de la imagen: <https://www.discountwatersofteners.com/blog/fleck-5600-sxt-downflow-vs-genesis-upflow-water-softener/>

Una vez hidratada la resina se realizará la activación de la columna de intercambio catiónico mediante HCl 5 % (p/p). A diferencia de la columna de ensayos de laboratorio, se realizará una regeneración a contracorriente. Para ello se preparará una disolución de 25 L de HCl 31.5% con 100 L de agua de osmosis y se introducirá en la columna por la posición upflow de la válvula, saliendo la mezcla por el canal downflow. Se trabajará a un caudal de 0.45 m<sup>3</sup>/h (velocidad lineal de 5 m/h). Seguidamente se lavará la columna con 200 L de agua de osmosis al mismo caudal que el de la regeneración. Al finalizar, se volverá a regenerar siguiendo los pasos anteriormente descritos a partir de la adición de HCl 5 % (p/p). En la figura 4.26 la imagen de la derecha se muestra una regeneración a contracorriente, en la que el fluido entra por la base de la columna, canal upflow (flujo hacia arriba), pasando por la resina de abajo hacia arriba, saliendo por la crepina situada en la parte superior de la botella. En el caso de una regeneración o ensayo a co-corriente, implicaría una regeneración donde el fluido se desplazaría de arriba abajo, entrado por la crepina situada en la parte superior de la botella (canal downflow o flujo hacia abajo) y saldría por la crepina situada en la parte inferior de la botella.

#### 4.3.8 REGENERACIÓN DE LA COLUMNA DE INTERCAMBIO CATIONICO PARA ENSAYOS A ESCALA PREINDUSTRIAL

A diferencia de la regeneración a escala laboratorio, en este caso se regeneró a contracorriente, siguiendo los pasos expuestos a continuación: Se limpiará la columna haciendo pasar agua de osmosis durante 15 min a un caudal de 0.44 m<sup>3</sup>/h (velocidad lineal 5m/h). Tras la limpieza, se disuelven 25 L de HCl 37% con 100 L de agua de osmosis y se agita para homogeneizar la disolución. Se introduce la disolución a través de la posición de upflow de la válvula, saliendo la disolución por el canal de downflow. De esta forma la disolución entrara por la crepina que está situada en la parte inferior de la columna, haciendo que el caudal se desplace de abajo a arriba,

saliendo por la crepina situada en la parte superior del tubo distribuidor. Se trabaja a caudal de  $0.44 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Finalmente, se hace pasar 200 L de agua de osmosis a  $0.44 \text{ m}^3/\text{h}$  para eliminar el exceso de HCl presente en la columna.

#### 4.3.9 CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS EN FRASCOS AMBAR

Para recoger las muestras de vino, se debe llenar hasta que rebose el frasco ámbar y a continuación se tapa con el tapón, evitando así que se acumulen burbujas de aire que activarían a las bacterias acéticas.

#### 4.3.10 DETERMINACIÓN DE PH Y DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE RÚPTURA.

El ensayo se llevó a cabo a co-corriente, para ello se conectó la entrada de la muestra (manguera azul) en la entrada de downflow y la salida en la posición upflow (manguera verde) (figura 4.27). De esta forma la muestra se desplazó de arriba hacia debajo de la columna de intercambio catiónico.

Una vez conectado el circuito, se eluye el vino a través de la columna a un caudal de  $0.41 \text{ m}^3/\text{h}$  (velocidad lineal de  $5 \text{ m/h}$ ). Se toma muestra cada 20 L de vino tratado.

Se determina el pH de cada muestra hasta que los valores de pH sean constantes.



Figura 4.27. Columna de intercambio realizando el ensayo de punto de ruptura.

#### 4.3.11 PROTOCOLO DE ESTABILIZACIÓN TARTÁRICA

Se llevó a cabo el proceso de estabilización tartárica siguiéndose los siguientes pasos:

Se prepara el dispositivo como se ve en la figura 4.28, se conecta la manguera de verde en el canal de downflow y a su vez se conecta a la bomba de impulsión que hará pasar la muestra por el circuito. Por otro lado, la manguera blanca está conectada al canal de upflow y a su vez estará conectada a un adaptador para acoplar una sonda de pH. De esta manera, el pHmetro podrá darnos información en continuo del pH de la disolución.

Se comprueba que la columna este activada, para ello se eluye agua osmotizada y se determina el pH. Si se obtiene un pH ácido la columna esta activada. Si no está activada, se debe proceder a la regeneración (4.3.8).



Figura 4.28. Sistema de montaje para la estabilización tartárica.

En función de la variedad se elige el porcentaje de vino a tratar de entre un 10 a un 15 %. Mediante la bomba se ajusta el caudal de trabajo, en torno a 0.44 m<sup>3</sup>/h (velocidad lineal 5 m/h) y se eluye por la columna a co-corriente la muestra. Una vez se ha eluido, se deposita en el tanque donde se encuentra el resto de muestra no tratada. Cuando se termina la elución se agita la muestra para que se homogenice.

Una vez terminada la estabilización se eluirá agua osmotizada durante 15 min a un caudal 1.50-2.00 m<sup>3</sup>/h.

---

#### 4.3.12 PROTOCOLO DE CATAS

Se realizaron dos catas. La primera se realizó durante los ensayos de laboratorio y su objetivo fue la de obtener la calidad del sabor en boca y el aroma del vino. La segunda cata, se realizó durante el caso real de aplicación del dispositivo de estabilización tartárica, cuyo objetivo fue valorar la evolución del vino tratado respecto a otros vinos. A continuación, se expondrán las metodologías a seguir en cada cata:

En la cata realizada durante los ensayos de laboratorio se evaluó el aroma del vino y el sabor en boca. Se trato de una cata a ciegas donde se valoraron tres muestras de vino y se puntuaron cada uno en una escala de 0 a 4 siendo, 0 muy alterado y 4 muy bueno. Una vez obtenida la puntuación, se sumaron cada uno de los puntos otorgados y se determino cual fue el mejor.

La cata realizada durante la aplicación del dispositivo de estabilización tartárica consistió en una cata a ciegas de tres muestras de vino y se debía puntuar de forma comparativa. Para ello se eligió el mejor vino y se le otorgó una puntuación de 3, al peor vino se le otorgó un 1 y al otro se le otorgó un 2. Se sumaron los puntajes y se determinó cual fue mejor.

## 5. EXPOSICIÓN Y ANALISIS DE RESULTADOS

### 5.1 ELECCIÓN DE LA RESINA

Para el diseño de la columna de intercambio catiónico se realizó una búsqueda de la resina de intercambio. Cumpliendo el reglamento de la *Comisión (CE) 606/2009* y las resoluciones de la Organización Internacional de la Viña y el Vino (OIV) *OIV-OENO 442/2012* y *OIV-OENO 443/2012* se deberá elegir una resina de intercambio catiónico, pues son las únicas resinas permitidas.

Para cumplir los objetivos propuestos, además de realizar la estabilización tartárica de los vinos, también se persigue reducir el pH en los vinos dada la problemática que estos tienen en las Islas Baleares. Es por ello que se decidió la utilización de una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte, por lo tanto, deben ser grupos funcionales que intercambien protones con la disolución. Para este fin se escogió una resina de intercambio con grupos funcionales sulfónicos.

Idealmente se buscó una resina de intercambio catiónico fuerte con una capacidad de intercambio alta, para así poder intercambiar la mayor concentración de cationes en la disolución.

Es por ello por lo que la resina seleccionada debe tener un tamaño de grano lo suficientemente pequeño para tener una capacidad elevada, pero lo suficientemente grande para no saturarse rápidamente, pues a priori, se trataran grandes volúmenes de vino y tener un punto de ruptura



bajo provocaría que se tuviera que regenerar más veces parando la producción. Por lo tanto, se buscó una resina con un tamaño medio de grano.

Para llevar a cabo el proceso de una forma más rápida sería ideal seleccionar una resina con una velocidad lineal operacional decente, en torno a los 50-60 m/h.

Finalmente, se intentó seleccionar una resina cuya concentración de regenerante no fuera muy elevada, para minimizar costes y reducir riesgos para la salud de los trabajadores implicados en el proceso.

Analizando todas las premisas y comparando entre diferentes modelos de resinas disponibles en el mercado, se seleccionó la resina Lewattit MonoPlus S108 (figura5.1).



Figura. 5.1. Granos de resina Lewattit MonoPlus S108 en la columna cromatográfica.

## 5.2 PUESTA A PUNTO DE LA COLUMNA DE INTERCAMBIO CATIONICO A ESCALA LABORATORIO

### 5.2.1 CÁLCULOS PREVIOS PARA EL MONTAJE DE LA COLUMNA

Para proceder al montaje del sistema se realizan unos cálculos previos para determinar cuanta resina se debe pesar para poder cubrir con ella  $\frac{1}{3}$  de la columna cromatográfica. Para ello se calculó el volumen total de la columna cromatográfica (ecuación 5.1).

$$V_{\text{columna cromatográfica}} = \pi r^2 h = 2.275 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ (ec. 5.1)}$$

El volumen de ocupado por la resina ( $V_{\text{resina}}$ ) se estimó como un 90 % de 1/3 del volumen de la columna, de manera que se deja un 10 % destinado al volumen que incrementa la resina al hincharse (ecuación 5.2).

De este modo, obtiene el siguiente volumen de resina.

$$V_{\text{resina}} = \frac{V_{\text{Columna}}}{3} - 10\%V_{\text{Columna Cromatogáfica}} = 5.310 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 = 0.053 \text{ L resina} \quad \text{(ec. 5.2)}$$

Sabiendo que la densidad de la resina es de 1.300 kg/L, obtenemos que hay que pesar 69.500 g de resina.

### 5.2.2 CAMBIO EN EL PH Y LA CONDUCTIVIDAD

Dado que uno de los objetivos del trabajo es la reducción del pH en los vinos, se evaluaron los cambios de pH y conductividad experimentados por las muestras de vino al pasar por la columna de intercambio catiónico diseñada a escala de laboratorio. Se utilizaron como muestras, un vino blanco Prensal Km. 1 Eco y un vino tinto Manto negro.

Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes tablas, tabla 5.1 para el pH y tabla 5.2 para la conductividad, en forma de medias y desviaciones estándar, junto con los resultados del ANOVA para la comparación entre los resultados antes y después del paso por la columna.

Tabla 5.1. Comparativa de pH a antes y después del tratamiento. Medias, desviaciones estándar y resultados del ANOVA. Muestras de vino blanco y tinto.

Muestra	pH precolumna	pH postcolumna	$\Delta$ pH	F	p
Blanco	4.12 ± 0.05	2.80 ± 0.07	-1.31 ± 0.10	1919.50	***
Tinto	4.16 ± 0.05	2.67 ± 0.10	-1.49 ± 0.13	1200.40	***

\* p<0.05; \*\* p <0.01; \*\*\* p <0.001; ns: no significativo

El pH de entrada y el pH de salida para ambos vinos fueron significativamente distintos (p<0.001). En ambos casos el pH se ha reducido a valores significativamente más ácidos, confirmando de este modo, la eficacia de la columna. De todas formas un pH tan ácido podría empeorar las cualidades sensoriales del vino, por ello la bibliografía recomienda tratar entre un 10-20 % (Lasanta & Gómez, 2012; Ponce et al., 2018).

Tabla 5.2. Comparativa de la conductividad antes y después del tratamiento. Medias, desviaciones estándar y resultados del ANOVA. Muestras de vino blanco y tinto.

Muestra	Cond. Precolumna (mS/cm)	Cond. Postcolumna (mS/cm)	$\Delta$ Conductividad	F	p
Blanco	2.44 ± 0.16	1.61 ± 0.06	-0.83 ± 0.15	157.82	***
Tinto	2.95 ± 0.09	2.81 ± 0.05	-0.14 ± 0.09	9.67	**

\* p<0.05; \*\* p <0.01; \*\*\* p <0.001; ns: no significativo

Para la conductividad se aprecia una diferencia sustancial entre el vino blanco y el vino tinto. En el caso del vino blanco la diferencia de conductividad entre entrada y salida fue de unos 0.83 mS/cm, es significativamente diferente ( $p < 0.001$ ), mientras que para el vino tinto la diferencia fue menor, de aproximadamente 0.14 mS/cm y por ello la diferencia no fue tan significativa ( $p < 0.01$ ) Estas diferencias podrían deberse a la fuerza iónica de cada muestra, pues en general el vino tinto tiene una concentración de iones mayor que el vino blanco.

### 5.2.3 DETERMINACIÓN DE LA SATURACIÓN DE LA RESINA

La saturación de la resina es un indicador importante para conocer la frecuencia en la que se debería regenerar la columna, además se debe conocer el volumen en el cual se produce el punto de ruptura (*breakthrough*). Este punto de ruptura equivale al momento en el cual la capacidad de intercambio de la resina empeora debido a la disminución de protones para intercambiar con los iones presentes en el vino. A continuación, se exponen los resultados obtenidos en los ensayos con vino prensal blanc y vino tinto Manto negro.

En la figura 5.2 se muestra la variación del pH y de la conductividad de la muestra de vino blanco en función del volumen de vino pasado por la columna. En este caso se trata un vino blanco, cuyo pH inicial fue de 3.97 y su conductividad de 1.82 ms/cm y cada punto equivale a 60 mL de vino tratado por la columna.

Con respecto a la evolución del pH del vino tratado, éste tiende a disminuir al principio respecto



Figura 5.2. Saturación de la resina utilizando vino blanco.

al pH inicial, hasta valores de 2.34 y mantenerse luego estable en un valor de  $2.37 \pm 0.02$  hasta aproximadamente los 2400 mL de vino tratado; a partir de ese volumen se observa como el pH va aumentando ligeramente hasta los 3000 mL y desde ese volumen hasta unos 4000 mL el aumento de pH es más acusado. A partir de los 4000 mL se suaviza el aumento sin alcanzar aún el valor inicial de pH.

En conclusión, a partir de 2400 mL la eficacia de intercambio disminuye, indicando que el punto de ruptura está próximo. Se podría considerar que el punto de ruptura se alcanza al aumentar un 10 % el valor de pH estabilizado, eso ocurre en los 3060 mL.

La tendencia de la conductividad es a disminuir de forma progresiva al inicio hasta estabilizarse durante un intervalo que coincide con el rango de pH estable. A partir de unos 2220 mL la disminución de la conductividad vuelve a activarse hasta llegar a un mínimo cercano a los 3500 mL, después del cual vuelve a aumentar de forma progresiva y lenta, tendiendo a la conductividad inicial.

Esto se podría deber al pKa del ácido tartárico. El primer pKa es de en torno a 3.036, implicando que gran parte de los tartratos siguen protonados. Como se puede observar el mínimo de conductividad se adquiere aproximadamente en el pH 3, es por ello que a medida que la efectividad disminuye, la resina aporta menor cantidad de protones al medio y por ello la conductividad disminuye, además los protones libres protonarán al ácido tartárico, quedando una especie neutra en pH por debajo de 3 y por tanto desaparecerían del medio iones tartrato que también contribuyen a la conductividad. Una vez el pH aumenta por encima de 3, parte de los ácidos tartáricos se desprotonarán, aportando protones y tartratos en la disolución aumentando la conductividad.



Figura 5.3. Saturación de la resina utilizando vino tinto.

En la figura 5.3 se muestra la variación del pH y de la conductividad de la muestra de vino tinto en función del volumen de vino pasado por la columna. El pH inicial fue de 4.14 y su conductividad de 2.83 mS/cm y cada punto en la figura equivale a 60 mL de vino tratado por la columna.

Con respecto a la evolución del pH del vino tratado, éste tiende a disminuir al principio respecto al pH inicial, hasta valores de 2.67 y mantenerse luego estable en un valor de  $2.68 \pm 0.01$  hasta aproximadamente los 2200 mL de vino tratado; a partir de ese volumen se observa como el pH va aumentando ligeramente hasta los 2700 mL y desde ese volumen hasta unos 4000 mL el

aumento de pH es más acusado. A partir de los 4000 mL se suaviza el aumento sin alcanzar aún el valor inicial de pH.

A partir de los 2200 mL la eficacia de la capacidad de intercambio disminuye, estando próximo el punto de ruptura. Se podría considerar que el punto de ruptura se alcanza al aumentar un 10 % el valor de pH estabilizado, eso ocurre en los 2760 mL.

La tendencia de la conductividad es a disminuir de forma progresiva al inicio hasta estabilizarse durante un intervalo que coincide con el rango de pH estable. A partir de unos 2000 mL la disminución de la conductividad vuelve a activarse hasta llegar a un mínimo cercano a los 3180 mL, después del cual vuelve a aumentar de forma progresiva y lenta, tendiendo a la conductividad inicial.

El punto de ruptura se aprecia bastante bien con los resultados de pH, no así con los resultados de conductividad, por lo que se decidió de cara a los ensayos de la fase tres prescindir de la determinación de la conductividad.

---

#### 5.2.4 HINCHAMIENTO DE LA RESINA



Figura 5.4. Hinchamiento (izquierda) y deshinchamiento (derecha) al pasar de activada a desactivada.

Para un diseño óptimo de la columna de intercambio se debe calcular el hinchamiento de la resina al estar regenerada. En la imagen de la izquierda (figura 5.4) se observa la resina activada, mientras que en la imagen de la derecha puede verse la resina exhausta. Se observa que en la imagen de la resina activada hay un punto rojo que se puede ver por el reflejo y que se observa en la imagen de la derecha (figura 5.4). Este punto rojo equivale a la altura de la resina exhausta y midiendo desde ese punto a la altura de la resina activada, se observa un incremento de volumen cercano al 10%. Esta variación se debe tener en cuenta a la hora de diseñar la columna

de intercambio preindustrial, puesto que el depósito en el cual se introduzca la resina debe tolerar estos incrementos para evitar problemas de saturación o sobrepresión durante el trabajo.

#### 5.2.5 CONCENTRACIONES DE LOS IONES EN LOS VINOS TINTO Y BLANCO TRAS EL INTERCAMBIO

Se llevaron a cabo mediciones de concentraciones en partes por millón de cuatro cationes, potasio, calcio, hierro y cobre.

Se hizo pasar por la columna vino de la variedad prensal blanco y tinto de variedad moscatel. Se realizaron 14 repeticiones para el vino blanco y otras 14 para el vino tinto, donde se determinó las concentraciones de los iones anteriormente citados. Además, se realizaron tres repeticiones a de cada variedad sin ser tratadas para comparar.

Tabla 5.3. Concentraciones de iones en dos muestras de vino antes del tratamiento y después del tratamiento.

Variedad	Pre-columna			Post columna		
	Potasio	Calcio	Hierro	Potasio	Calcio	Hierro
Prensal blanc	809.24±94.28	35.78±12.43	0.35±0.06	33.43±15.02	2.35±0.88	0±0.00
Manto negre	1256.64±51.39	48.26±7.44	1.63±0.25	27.71±8.00	1.88±0.8	0±0.00

Los kits enzimáticos no son muy preciosos como se puede observar en los resultados obtenidos en la tabla 5.3, pero nos dan información referente a una bajada brusca de las concentraciones de las especies iónicas tras pasar por la columna de intercambio catiónico. Para el cobre, el kit enzimático no detectó cobre ni en la muestra pre-columna ni en la postcolumna.

#### 5.2.6 CONSERVACIÓN DE LA RESINA

Dentro de la composición del vino existen gran cantidad de microorganismos que, al pasar por la resina, estos quedan atrapados en su interior. Con el paso de los días pudimos observar como en la superficie de la resina crecía una especie de hongo como vemos en la figura 5.5.

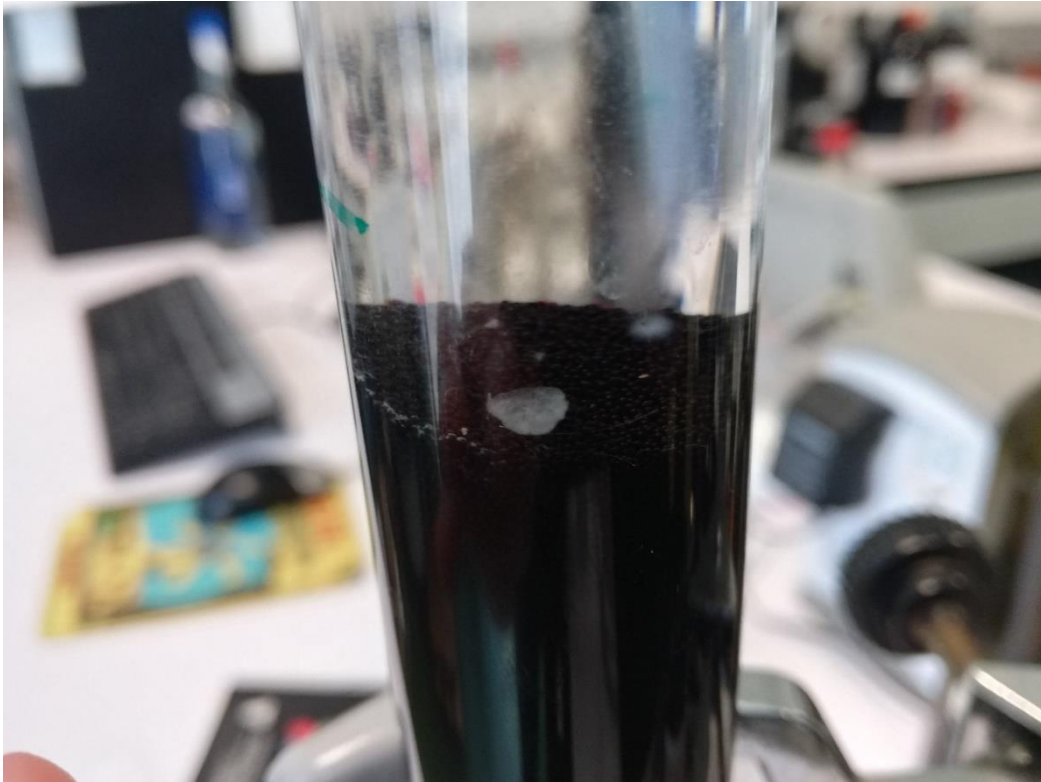


Figura 5.5. Aparición de hongos en la parte superior de la resina.

Si durante varios días no se iba a utilizar la resina, se sustituía el agua por alcohol etílico 20 % (v/v), para evitar la proliferación de los microorganismos. Este dato es importante tenerlo en cuenta para el diseño de la columna preindustrial.

### 5.3 CATA ENSAYOS DE LABORATORIO

Se realizó una sesión de cata donde se analizaron tres muestras de vino blanco (Sauvignon blanco) y vino tinto (Manto negro) con diferentes porcentajes de vino tratado, siendo 0% tratado, 10% tratado y 15% tratado.

La cata la realizó un tribunal compuesto por cinco catadores expertos en vino los cuales evaluaron los vinos y puntuaron cada uno de ellos en una escala de 0 a 4 siendo, 0 muy alterado y 4 muy bueno. Una vez obtenida la puntuación para cada uno, se sumó cada uno de los puntos otorgados.

Tabla 5.4. Resultados de la cata de Sauvignon Blanco.

Porcentaje tratado (%)	0	10	15
pH	4.13	3.96	3.88
Promedio Aroma	2.20 ± 0.84	2.60 ± 0.89	1.40 ± 0.89
Promedio Boca	2.20 ± 0.45	2.80 ± 0.45	1.40 ± 0.45
Puntaje final aroma	11	13	7
Puntaje final boca	11	14	7

En la tabla 5.4 se aprecian los resultados de la cata. El vino blanco con un 10 % de tratamiento consiguió el mejor puntaje final tanto en aroma como en boca. Por el contrario, el vino tratado un 15 % fue el peor valorado, considerando la mayoría de los catadores que era demasiado ácido. Es por eso por lo que para variedades de vino Sauvignon blanco lo mejor es tratar únicamente un 10%, pues la bibliografía asegura que a partir de un 10% de tratamiento se estabiliza el vino

Tabla 5.5. Resultados de la cata de Manto negro tinto.

Porcentaje tratado (%)	0	10	15
pH	4.24	4.04	3.98
Promedio Aroma	2.80 ± 0.45	1.80 ± 0.45	2.40 ± 0.84
Promedio Boca	2.60 ± 0.55	1.60 ± 0.55	2.20 ± 0.55
Puntaje total Aroma	14	9	12
Puntaje total Boca	13	8	11

En el caso del vino tinto, la muestra que obtuvo un mayor puntaje total fue el vino control, seguido de cerca del vino con un 15 % de su volumen tratado (tabla 5.5). Sin embargo, dado que el vino tinto es menos ácido que el blanco, se esperaba que el vino tratado un 15 % obtuviera mejores puntuaciones, ya que una reducción significativa de pH suele mejorar las propiedades sensoriales del vino.

#### 5.4 PUESTA A PUNTO DE LA COLUMNA DE INTERCAMBIO CATIONICO A ESCALA PRE-INDUSTRIAL

Una vez realizados los ensayos a escala de laboratorio se procedió a diseñar y poner en marcha la columna de intercambio catiónico a escala pre-industrial, capaz de tratar volúmenes en torno a los 2000 L de muestra.

##### 5.4.1 DISEÑO DEL PROTOTIPO

Se procedió a calcular las dimensiones del depósito contenedor de resina para un volumen de resina de 50 L. Se tuvo en cuenta, además, la recomendación del fabricante de la resina, que indica en la ficha técnica, que la altura mínima operacional, es de 800 mm. La idea fue diseñar un depósito alargado y estrecho que emulara una columna cromatográfica. Otra condición a tener en cuenta es el hinchamiento de la resina una vez regenerada, que es del 10 % y además el fabricante recomienda dejar otro 10 % adicional conocido como *freeboard* para evitar problemas de sobrepresión.

Al tener 50 L de resina y necesitar un 20 % de volumen adicional, se necesitaría un depósito de unos 62 L. En base a las medidas comerciales standard se decidió adquirir una botella de 75 L para así tener un margen de seguridad extra. Marca Pollet water group, modelo BI BLOC 75 litros WS 1" de poliéster reforzado con fibra de vidrio y revestimiento de membrana de pvc (liner) interior en P.E grado alimentario.



#### 5.4.2 DETERMINACIÓN DE LA SATURACIÓN DE LA RESINA A ESCALA PRE-INDUSRTRIAL

En la figura 5.6 se observa el comportamiento del pH de un vino blanco de variedad prensal blanc respecto al volumen añadido. El pH inicial fue de 3.89 y cada punto equivale a 20 L de vino tratado por la columna de intercambio catiónico.

Con respecto a la evolución del pH del vino tratado, éste tiende a disminuir al principio respecto al pH inicial, hasta valores de 2.26 y se mantiene estable en un valor de  $2.26 \pm 0.01$  hasta aproximadamente los 2000 L de vino tratado; a partir de ese volumen se observa como el pH va aumentando ligeramente hasta los 2240 L y desde ese volumen hasta unos 2500 L el aumento de pH es más significativo. A partir de los 2500 L se suaviza el aumento sin alcanzar aún el valor inicial de pH.

Teniendo en cuenta las premisas adoptadas en el apartado 5.2.3, el punto de ruptura se encontraría en los 2120 L.

Al tratarse de grandes volúmenes de muestra se realizó únicamente el experimento con vino blanco.



Figura 5.6. Saturación de la resina con vino blanco. Experimento con la columna de intercambio catiónico a escala pre-industrial.

#### 5.5 CONSERVACIÓN DE LA RESINA DE INTERCAMBIO CATIÓNIC

La columna de intercambio catiónico solamente se usará durante la fase de la vendimia durante dos meses. Al tener las resinas varios años de vida útil, es conveniente diseñar una estrategia para poder conservar la resina al máximo. Como se observó en los ensayos a escala laboratorio, cabe la posibilidad de que varios microorganismos proliferen dentro de la columna, pudiendo comportar problemas graves tanto en la funcionalidad de la resina, como en la calidad del producto obtenido.

Para ello, se replicará la misma estrategia que se adoptó en la columna cromatográfica, es a decir, sustituir la disolución presente en la columna por una disolución de etanol al 20 % (v/v) disuelto en agua. De esta forma, se evitará una proliferación masiva de microorganismos.

## 6. CASO REAL CON UN MOSTO DE PRENSAL BLANC

Con todos los datos recogidos se procedió a utilizar de la columna en un caso real. Se propuso la aplicación de la columna a un mosto obtenido de la variedad de prensal blanc. Se eligió tratar el mosto porque el proceso no es tan agresivo como si pudiera serlo con un vino, eso se debe a que la composición química del mosto es menos compleja y no sufre tanta desnaturalización de sus capacidades sensoriales.

El objetivo era el tratamiento de un tanque de 1000 L de mosto. Como se observó al realizar los ensayos y al tratarse de una variedad de vino blanco con unos aromas más planos, se trató un 15 % (v/v) del mosto. De esta forma se trataron 150 L de mosto.

Para llevar a cabo la aplicación primero se regeneró la columna a contracorriente, se prepararon los 150 L en un recipiente y en un tanque de acero inoxidable se almacenaron los 850 L de mosto



Figura. 6.1. Montaje de la columna para aplicación real en bodega.

sin tratar. Se conectaron las mangueras a la resina, siendo la manguera verde la que está conectada a la cubeta y la manguera blanca la que se conecta al tanque de acero inoxidable, la primera se conectó al downflow y la segunda al upflow (figura 6.1). Una vez terminado el ensayo, se tomaron los datos de pH y la bodega calculó la acidez total del mosto.

En la tabla 6.1 se muestran los resultados obtenidos en el uso de la columna de intercambio a escala pre-industrial con mosto de vino blanco. Se midieron el pH y la acidez total antes del paso por la columna. Se observa que tras la aplicación del método propuesto el pH se redujo en 0.29 puntos y la acidez total aumento en 0.52 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/L. Ambos datos corroboran que la aplicación del sistema fue un éxito.

Tabla 6.1. Resultados de acidez pretratamiento y postratamiento. Experimento a escala pre-industrial con mosto de vino blanco.

Muestra	pH Pretratamiento	pH después de tratamiento	Acidez total Pretratamiento (g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L)	Acidez total después de tratamiento (g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L)
Mosto prensal blanc	3.51	3.32	2.80	3.32

Tras el tratamiento se dejó fermentar el mosto para que se transformará en vino y se mezcló con vino sin tratar en una proporción del 15 % (v/v).

Paralelamente se realizó un ensayo con otra muestra del mosto que ni se trató ni se mezcló con mosto tratado y se dejó fermentar para transformarlo en vino.

Al finalizar el proceso de fermentación se realizó una cata a ciegas con tres muestras de vino. La muestra A era el vino resultante del mosto tratado por la columna pre-industrial, la muestra B era el vino resultante del mosto no tratado por el dispositivo y la muestra C era una mezcla 50:50 en volumen de los vinos anteriormente citados.

En esta cata se valoró cual de los tres vinos tenía unas mejores características sensoriales generales. Para ello, se le asignaba al mejor vino 3 puntos, al segundo mejor vino 2 puntos y al que poseía peores características generales 1 punto. La cata la realizó un jurado compuesto por 5 expertos en vino. En la tabla 6.2 se muestran los resultados de la cata obtenidos. El vino tratado obtuvo una mayor puntuación promedio siendo esta de 2.80 puntos, seguido de la mezcla de vino tratado y sin tratar con un valor promedio de 2.20 puntos. Por su lado el vino no tratado obtuvo la peor puntuación siendo el peor valorado por cada uno de los miembros del jurado.

Tabla 6.2. Resultados de la cata de características sensoriales generales.

Muestra	A (Tratado columna por de intercambio)	B (NO tratado columna por de intercambio)	C (Mezcla 50:50 de A y B)
Suma de puntuación final	14	5	11
Promedio puntuación	2.80 ± 0.45	1 ± 0.00	2.20 ± 0.45

Tras la cata, se encargó a LabNostrum S.L. el test de Boulton para verificar la estabilización tartárica del vino blanco resultante del tratamiento con la columna de intercambio catiónico. Un vino blanco se considera estabilizado tartáricamente si cuando se induce la precipitación de las sales de bitartrato potásico, la caída de conductividad sea igual o inferior al 2 % respecto a la conductividad inicial. El resultado obtenido fue una disminución de conductividad del 1.3 %.

En conclusión, los resultados de la cata y del test de Boulton avalan la eficacia del método.

## 7. CONSTRUCCIÓN DEL EQUIPO FINAL A ESCALA INDUSTRIAL

Cabe mencionar que, al terminar este proyecto, la empresa Antoni Nadal SA prestó el equipo de intercambio iónico a bodegas Armero y Adrover para que pudiera realizar un tratamiento en uno de sus vinos blancos.

Vistos los resultados satisfactorios del equipo diseñado, Antonio Nadal SA decidió desarrollar un equipo de estabilización tartárica por intercambio catiónico de 2000 L. En la figura 7.1. se observa el equipo construido por Antoni Nadal SA utilizando los cálculos obtenidos en este proyecto.



**Figura. 7.1.** Equipo de estabilización tartárica por resina de intercambio catiónico a escala industrial.

## 8. CONCLUSIONES

Tras el estudio realizado se alcanzan a las siguientes conclusiones:

- Se ha diseñado y construido un prototipo de columna de intercambio iónico a escala de laboratorio, obteniendo resultados satisfactorios tanto en la disminución de pH como de conductividad de las muestras de vino blanco y tinto de diferentes variedades.
- Se concluyó que la determinación de pH parece ser adecuada para evaluar en continuo el funcionamiento del proceso.
- Se ha establecido que el porcentaje de vino tratado más adecuado desde el punto de vista sensorial es de un 10 % en vino blanco de la variedad Suavignon y de hasta un 15 % en el caso del vino tinto Manto Negro, si bien los resultados los resultados preliminares no indican que el tratamiento permita mejorar las cualidades sensoriales en el caso del vino tinto.
- El cambio de escala, de laboratorio a pre-industrial se llevó a cabo satisfactoriamente, diseñándose una columna capaz de tratar 2000 L en cada regeneración.
- Se ha establecido un protocolo de trabajo con el equipo que incluye el volumen de vino a tratar en cada regeneración de la columna, así como los métodos de regeneración y conservación de la columna.
- El equipo pre-industrial ha sido utilizado posteriormente con éxito también en un vino blanco de Bodegas Armero y Adrover obteniéndose los resultados esperados.
- Los cálculos realizados en este estudio han servido para que la empresa Antonio Nadal SA haya procedido a la instalación de un equipo a escala industrial de 2000 L, resolviéndose de este modo el problema inicial planteado en la empresa.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- Bartowsky, E. J. (2014). Wines: Malolactic Fermentation. In *Encyclopedia of Food Microbiology: Second Edition* (Second Edi, Vol. 3). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384730-0.00357-8>
- Butnariu, M., & Butu, A. (2019). Qualitative and quantitative chemical composition of wine. In *Quality Control in the Beverage Industry: Volume 17: The Science of Beverages*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816681-9.00011-4>
- Catania, C., & Avagnina, S. (2007). La maduración de la uva. *Curso Superior de Degustación de Vinos*, 1–14.
- de Vasconcelos, J. N. (2015). Ethanol Fermentation. *Sugarcane: Agricultural Production, Bioenergy and Ethanol*, 311–340. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802239-9.00015-3>
- 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(2–3), 229–235. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(02\)00462-4](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00462-4)
- Karpf, M., & Trussardi, R. (2009). Efficient access to oseltamivir phosphate (Tamiflu) via the O-trimesylate of shikimic acid ethyl ester. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 48(31), 5760–5762. <https://doi.org/10.1002/anie.200901561>
- Kumar, S., & Jain, S. (2013). History, introduction, and kinetics of ion exchange materials. *Journal of Chemistry*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/957647>

- Lasanta, C., & Gómez, J. (2012). Tartrate stabilization of wines. *Trends in Food Science and Technology*, 28(1), 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2012.06.005>
- Lasanta, Cristina, Caro, I., & Pérez, L. (2013). The influence of cation exchange treatment on the final characteristics of red wines. *Food Chemistry*, 138(2–3), 1072–1078. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.10.095>
- Maicas, S. (2020). The role of yeasts in fermentation processes. *Microorganisms*, 8(8), 1–8. <https://doi.org/10.3390/microorganisms8081142>
- Martínez-Pérez, M. P., Bautista-Ortín, A. B., Durant, V., & Gómez-Plaza, E. (2020). Evaluating alternatives to cold stabilization in wineries: The use of carboxymethyl cellulose, potassium polyaspartate, electro dialysis and ion exchange resins. *Foods*, 9(9). <https://doi.org/10.3390/foods9091275>
- Martínez, J. (2017). *Influencia del tipo de suelo en el estado nutricional de la vid, el desarrollo vegetativo, la producción, la composición de la uva y de los vinos de la variedad Tempranillo tinto (Vitis vinífera L.) en el ámbito de la DO Ca Rioja*. 420. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=122697>
- Ponce, F., Mirabal-Gallardo, Y., Versari, A., & Laurie, V. F. (2018). The use of cation exchange resins in wines: Effects on pH, tartrate stability, and metal content. *Ciencia e Investigacion Agraria*, 45(1), 82–92. <https://doi.org/10.7764/rcia.v45i1.1911>
- Scollary, G. R. (2015). Wines: Wine Production. In *Encyclopedia of Food and Health* (1st ed.). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00754-6>
- WuDai, Z., Meddar, M., Renaud, C., Merlin, I., Hilbert, G., Delro, S., & Gomès, E. (2014). Long-term in vitro culture of grape berries and its application to assess the effects of sugar supply on anthocyanin accumulation. *Journal of Experimental Botany*, 65(16), 4665–4677. <https://doi.org/10.1093/jxb/ert489>
- Reglamento (CE) 606/2009 de la Comisión, de 10 de julio de 2009, que fija determinadas disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) n o 479/2008 del Consejo en lo relativo a las categorías de productos vitícolas, las prácticas enológicas y las restricciones aplicables. *OJ L 193*, 24.7.2009, p. 1–59
- Hidalgo Togores, J. (2003). Tratado de enología. Mundi-Prensa, Madrid (España).  
<https://www.wateractionplan.com/documents/177327/558161/Intercambio+i%C3%B3nico.pdf/a832c542-7c3a-4d31-789b-5f318eced659>
- Rodríguez Soto, I. (2020) Efecto de la adición de estabilizantes zenith white® y zenith color® sobre la fracción ácida y otros parámetros habituales en vinos blancos y tintos. (Trabajo de final de máster). Universitat Politècnica de Valencia, máster en enología. Valencia. (Julio 2020).

## INFORMACIÓN DE PRODUCTO LEWATIT® MonoPlus S 108



### Descripción general

Forma de suministro	Na <sup>+</sup>
Grupo funcional	Acido sulfónico
Matriz	Poliestireno reticulado
Estructura	Gel
Aspecto	Negro-pardo

### Propiedades especificadas

	Unidades métricas	
Coefficiente de uniformidad	máx.	1,05 (+/- 0,05)
Tamaño medio del grano	mm	0,62 (+/- 0,05)
Capacidad total	min. eq/l	2,2

### Propiedades físico-químicas

		Unidades métricas	
Densidad aparente	(+/- 5 %)	g/l	840
Densidad		aprox. g/ml	1,30
Contenido en agua		% en peso	41 - 46
Variación de volumen	Na <sup>+</sup> --> H <sup>+</sup>	máx. % vol.	10
Estabilidad	rango de pH		0 - 14
Almacenaje	del producto	máx. años	2
Almacenaje	rango de temperatura	°C	-20 - +40

Condiciones de funcionamiento recomendadas\*

		Unidades métricas	
<b>FUNCIONAMIENTO</b>			
Temperatura de trabajo		máx. °C	120
Rango de pH de trabajo			0 - 14
Altura de lecho		min. mm	800
Pérdida de presión específica	(15 °C)	aprox. kPa*h/m <sup>2</sup>	1,0
Pérdida de presión		máx. kPa	200
Velocidad lineal	carga	máx. m/h	60***
<b>REGENERACIÓN, CONTRA-CORRIENTE</b>			
Regenerante	tipo		HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NaCl
Regenerante	cantidad	aprox. g/l	HCl 50 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 80 NaCl 90
Regenerante	concentración	% en peso	HCl 4 - 6 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,5** / 3** NaCl 8 - 10
Velocidad lineal		aprox. m/h	HCl 5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 - 20 NaCl 5
Velocidad lineal	lavado	aprox. m/h	HCl 5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 NaCl 5
Consumo de agua de lavado	lento / rápido	aprox. BV	HCl 2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 NaCl 2
<b>REGENERACIÓN, CO-CORRIENTE</b>			
Regenerante	tipo		HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NaCl
Regenerante	cantidad	aprox. g/l	HCl 100 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 150 NaCl 200
Regenerante	concentración	aprox. % en peso	HCl 6 - 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,5** / 3** NaCl 8 - 10



# INFORMACIÓN DE PRODUCTO LEWATIT® MonoPlus S 108



Velocidad lineal		aprox. m/h	HCl 5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 - 20 NaCl 5
Velocidad lineal	contra lavado (20 °C)	aprox. m/h	15
Velocidad lineal	lavado	aprox. m/h	HCl 5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 NaCl 5
Consumo de agua de lavado	lento / rápido	aprox. BV	HCl 6 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6 NaCl 6
Expansión del lecho	(20 °C, por m/h)	aprox. % vol.	4
Zona libre	contra lavado (externo / interno)	% vol.	60 - 80
FUNCIONAMIENTO, LECHO MIXTO			
Altura de lecho		min. mm	500
REGENERACIÓN, LECHO MIXTO			
Regenerante	tipo		HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Regenerante	cantidad	aprox. g/l	HCl 100 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 150
Regenerante	concentración	aprox. % en peso	HCl 4 - 6 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 - 8

\* Las condiciones de operación recomendadas hacen referencia a la utilización del producto bajo condiciones de trabajo normales. Están basadas en ensayos en plantas piloto y datos obtenidos de aplicaciones industriales. No obstante, para calcular los volúmenes de resina necesarios para una instalación de intercambio iónico son precisos datos adicionales.

\*\* Regeneración progresiva.

\*\*\* 100m/h para afino