

Reunión del

*de E
en V
Enol*



27^a REUNIÓN

**SEGURDE-BOQUEIXON
(A CORUÑA)
8, 9 y 10 de mayo de 2012**



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN
Y MEDIO AMBIENTE

Reuniones del

Grupos de Trabajo de Experimentación
en Viticultura y Enología

27ª REUNIÓN

SEGURDE-BOQUEIXON
(A CORUÑA)

8, 9 y 10 de mayo de 2012



Madrid, 2013

El Ministerio no se hace responsable de las opiniones o ideas expresadas por los autores



MINISTERIO DE AGRICULTURA, ALIMENTACION Y MEDIO AMBIENTE

Edita:

© Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente
Secretaría General Técnica
Centro de Publicaciones

Impresión y encuadernación:

Taller del Centro de Publicaciones del MAGRAMA

NIPO: 280-13-200-0

ISBN: 978-84-491-1322-2

Depósito Legal: M-30984-2013

Catálogo de Publicaciones de la Administración General del Estado:

<http://publicacionesoficiales.boe.es/>

Distribución y venta:

Paseo de la Infanta Isabel, 1
28014 Madrid

Teléfono: 91 347 55 41

Fax: 91 347 57 22

Tienda virtual: www.magrama.es
centropublicaciones@magrama.es

Datos técnicos: Formato: 21x29,7 cm. Caja de texto: 15x24 cm. Composición: Una columna. Tipografía: Arial a cuerpo 12. Encuadernación: Rústica Fresado. Papel: Cyclus de 90 gramos. Cubierta cartulina gráfica mate de 250 gramos. Tintas: 4.

En esta publicación se ha utilizado papel libre de cloro de acuerdo con los criterios medioambientales de la contratación pública.

FILTRACIÓN ESTABILIZANTE EN VINOS BLANCOS: UNA ALTERNATIVA A LA BENTONITA

F. López, I. Achaerandio, M. Ferrando, C. Güell, M. Labbé, E. Lira, E. Pandolfi,
V. Pashova, F.N. Salazar

*Departament d'Enginyeria Química, Facultat d'Enologia, Universitat Rovira i Virgili
Av. Països Catalans 26, Campus Sescelades, 43007 Tarragona, Spain. Phone: 34-977558503
e-mail: francisco.lopez@urv.cat*

1. INTRODUCCIÓN

El vino es una de las bebidas de baja graduación alcohólica que presenta un interés comercial elevado, por ello se realizan investigaciones sobre todo en los aspectos que están relacionados con la posibilidad de mejorar técnicamente la elaboración de este producto.

A pesar de los avances significativos de la ciencia y tecnología en los últimos años, y que estamos en la nueva era de la proteómica y genómica funcional, la investigación sobre las proteínas de vino continua siendo una batalla con el viejo problema del enturbiamiento proteico y en el desarrollo de nuevos métodos para solucionar este problema (8).

Aunque existen diferentes formas de reducir el nivel de proteínas presentes en el vino, todavía se está investigando la manera más adecuada para eliminarlas selectivamente. Esto proviene del hecho de que no todas las proteínas son indeseables, puesto que algunas de ellas forman enlaces con componentes volátiles, estabilizándose el aroma del vino, otras afectan sus propiedades organolépticas, confiriendo cuerpo y volumen. Por ejemplo en los cavas y vinos espumosos contribuyen en la estabilización de la espuma.

Sin embargo, el procedimiento más empleado para estabilizar el vino blanco continúa siendo la adición de bentonita como material adsorbente a través de un proceso discontinuo. Por otro lado, la descarga de agentes estabilizantes y filtrantes provenientes de procesos discontinuos significa un impacto ambiental negativo, pérdida de producto y de agentes estabilizantes, un tiempo operacional largo con un significativo uso de mano de obra y dificultades en el control y automatización del proceso. Cabe destacar por tanto la importancia de la producción de vino mediante procesos limpios, en consonancia a las tendencias mundiales.

Waters et al 2005 (8) indican que el desarrollo de tecnologías de estabilización de vinos blancos con procedimientos con bentonita mejorados u otras alternativas, que sean económicamente viables y mantengan la calidad del vino son altamente deseables y es por ello necesario investigar en este campo, ya que la incidencia económica y medioambiental es importante en el sector enológico. El desarrollo y la implementación de un proceso continuo de estabilización proteica de vinos blancos representan un desafío tecnológico tanto desde el punto de vista de rediseño del proceso como desde el punto de vista medioambiental, ya que se pretende llegar a un proceso limpio con una mínima producción de residuos.

El empleo de óxidos metálicos para la eliminación de proteínas puras (1), plantearon la posibilidad de emplear este tipo de materiales para la estabilización proteica de vinos blancos, ya que desde un punto de vista de proceso se puede considerar una filtración estabilizante en profundidad. A continuación se muestra una visión global de los resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación en la estabilización proteica en continuo de vinos blancos, mediante el empleo de óxido de zirconio como medio filtrante.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

Materiales. Los vinos empleados en estos estudios han sido de diferentes variedades: Chardonnay, Moscatel, Macabeo y Pinot noir. El medio filtrante (óxido de zirconio, ZrO_2) usado en este proyecto es una material mesoporoso, con un diámetro de poro normalmente entre 5-12 nm y morfología cristalina (monoclínica o tetragonal). En la Tabla 1 se presentan las características principales del óxido de zirconio empleados en los tratamientos de los vinos estudiados, así como el contenido inicial de proteínas de los mismos.

Tabla 1. Características del óxido de zirconio empleado y contenido de proteínas inicial en los vinos tratados.

Área BET (m^2/g)	Diámetro poro medio (nm)	Área microporo (%)	Área mesoporo (%)	Morfología	Vinos tratados	Proteína (mg/L BSA)	referencia
77	11	4.4	95.6	amorfa	Chardonnay	11.0 ± 0.6	2
243	5.7	11.8	88.2	amorfa	Chardonnay	30.0 ± 0.5	3
170	6.8	1.9	98.0	monoclínica	Chardonnay	30.0 ± 0.5	3
243	5.7	11.8	88.2	monoclínica	Moscatel	30.0 ± 0.5	4
122	9.7	5.5	94.5	monoclínica	Moscatel	30.0 ± 0.5	4
110	10	5.6	94.4	monoclínica	Moscatel	30.0 ± 0.5	4
108	9.5	5.1	94.9	monoclínica	Moscatel	30.0 ± 0.5	4
164	44	-	-	tetragonal	Macabeo	17.9 ± 0.9	5
68	12.8	8.5	91.5	monoclínica	Pinot Noir	24.5 ± 2.2	6
259	3.0	-	-	amorfa	Chardonnay	18.0	7
144	44	-	-	tetragonal	Chardonnay	16.8 ± 0.8	8

Filtro estabilizante - columnas de relleno. El medio filtrante (óxido de zirconio) se ha empacado en columnas de relleno para formar el filtro estabilizante, haciendo pasar el vino a tratar a través del medio filtrante en flujo ascendente y caudal constante. Las diferentes condiciones de operación y características básicas de los filtros estabilizantes se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Características de los filtros estabilizantes y condiciones de operación.

Equipo	Altura (cm)	Diámetro Columna (cm)	masa ZrO_2 (g)	Tiempo de residencia* (min)	Vinos tratado	Proteínas (mg/L)	referencia
A	19	1.5	12	110	Chardonnay	11.0 ± 0.6	2
B	19	5.1	200	100	Chardonnay	30.0 ± 0.5	3
B	19	5.1	200	36	Moscatel	30.0 ± 0.5	4
C	16.5	4.0	100	7.5, 15 y 30	Macabeo	30.0 ± 0.5	5
C	16.5	4.0	250	63	Pinot Noir	24.5 ± 2.2	6
D	50	12.9	7000	20	Chardonnay	18.0	7
E	16.5	4.0	40	7.5, 15 y 30	Chardonnay	16.8 ± 0.8	8

*Tiempo de residencia es el volumen del filtro dividido por el caudal de filtración

3. RESULTADOS

El óxido de zirconio se ha mostrado en los diferentes vinos estudiados como un material que se puede emplear para reducir el contenido de proteínas en el vino operando en forma continua. En general la reducción ha estado entre un 40-60% trabajando en condiciones de operación en las que se han obtenido vinos estables proteicamente (1-7). A título de ejemplo en la Figura 1 se presentan los resultados obtenidos de eliminación de proteínas y de la estabilidad para tratamientos de un vino de la variedad Macabeo con tiempos de residencia de 7.5, 15 i 30 min. Se puede observar que los primeros 25 BV (*25 volúmenes de lecho: filtrado un volumen de vino igual a 25 veces el volumen de filtro*) no hay prácticamente diferencia en la cantidad de proteína eliminada. A partir de este valor, la proteína eliminada depende considerablemente del tiempo de residencia, reduciéndose un 21%, 40% y 42% para los tiempos de residencia de 7.5, 15 y 30 minutos, respectivamente. El vino obtenido a la salida de la columna es estable a los 25, 75 y 175 BV para los tiempos de residencia de 7.5, 15 y 30 minutos respectivamente (ver Figura 1), pero cuando se analiza el volumen acumulado del vino tratado (300 BV), para los tiempos de residencia de 15 y 30 minutos el vino obtenido es igualmente estable.

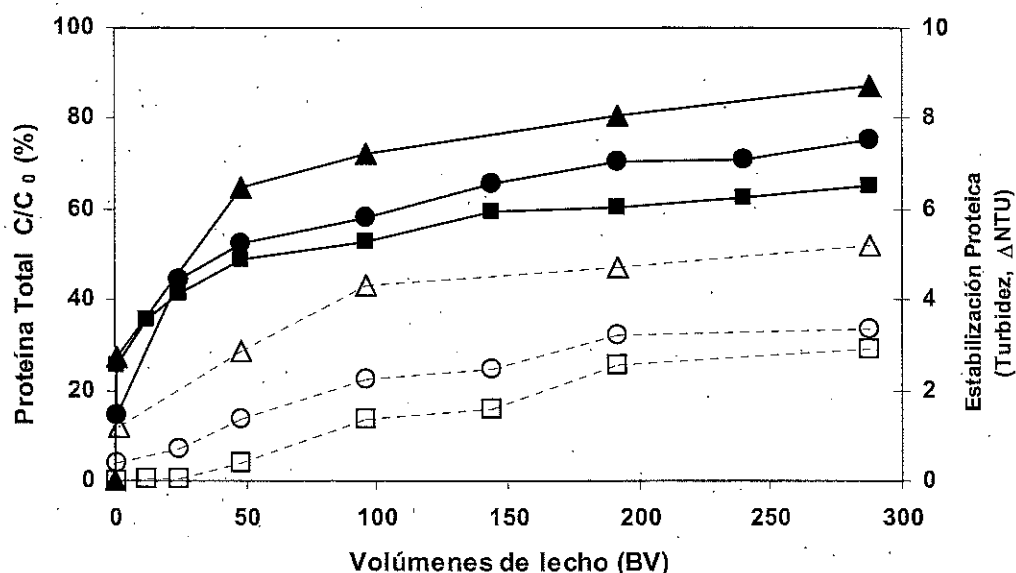


Figura 1. Curva de saturación de las proteínas totales para el vino Macabeo 2005 y estabilidad proteica del vino (triángulo: tiempo de residencia de 7.5 min.; círculo: tiempo de residencia de 15 min.; cuadrado: tiempo de residencia de 30 min. Símbolo relleno concentración de proteína total a la salida del filtro respecto a la concentración de entrada (%). Símbolo vacío variación de turbidez del vino tratado aplicado el test de estabilidad. (Adaptado de Salazar et al. 2006).

Desde un punto de vista económico, el tiempo de residencia de 15 minutos es suficiente para estabilizar el vino y permite realizar el tratamiento en un tiempo menor. Además la cantidad de óxido de zirconio necesario para tratar grandes volúmenes de vino en continuo es razonablemente baja.

En las Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para los vinos filtrados a través del óxido de zirconio que corresponden a un tratamiento de 300 BV, en comparación con un vino estabilizado con bentonita. El contenido de polifenoles totales del vino no tratado era de 219 ± 11 mg/L de ácido gálico y la cantidad eliminada durante todo el tratamiento con ZrO_2 ha sido inferior al 10% para los tres tratamientos, mientras que con el tratamiento con bentonita la reducción ha

sido del 20.6%. Estos resultados muestran que el óxido de zirconio presenta una mayor selectividad para la eliminación de proteínas que para los polifenoles que la bentonita (5). Por lo tanto se puede estabilizar el vino Macabeo sin afectar prácticamente el contenido polifenólico.

Tabla 3. Contenido total de proteínas y polifenoles del vino después de la filtración estabilizante y del embotellado^a.

Tratamiento	Proteína total (mg/L BSA)		Polifenol total (mg/L ácido gálico)		Estabilidad Proteica (Δ NTU)	
	AA	AB	AA	AB	AA	AB
Óxido Zirconio/ Tiempo residencia						
7.5 min	13.73 \pm 0.18	11.08 \pm 0.11	206 \pm 1	203 \pm 2	4.50 \pm 0.46	0.95 \pm 0.12
15 min	11.28 \pm 0.21	10.31 \pm 0.11	198 \pm 1	195 \pm 1	2.28 \pm 0.31	0.65 \pm 0.18
30 min	10.03 \pm 0.33	9.14 \pm 0.06	201 \pm 1	197 \pm 1	1.10 \pm 0.33	0.49 \pm 0.11
Bentonita (20 g/hL)	8.45 \pm 0.07	7.58 \pm 0.22	174 \pm 2	170 \pm 2	0.20 \pm 0.10	0.16 \pm 0.05

a Todos los valores presentados son la media de al menos dos experimentos independientes. AA, vino después del tratamiento de filtración estabilizante; AB, vino después del embotellado (vino estabilizado al frío y microfiltrado)

En la Tabla 4 se puede observar que el vino Macabeo prácticamente no ha sido afectado por los diferentes tratamientos, excepto la absorbancia a 420 nm en el vino tratado con bentonita y con óxido de zirconio para el tiempo de residencia de 30 minutos.

Tabla 4. Propiedades fisico-químicas del vino no tratado y del vino embotellado^b.

Parámetro	Vino no tratado	Óxido de Zirconio			Bentonita dosis (20 g/hL)
		Tiempos de residencia (min)			
		7.5	15	30	
pH	3.22 \pm 0.07	3.17 \pm 0.00	3.18 \pm 0.01	3.19 \pm 0.01	3.17 \pm 0.01
Acidez total, g/L ácido tartárico	3.77 \pm 0.02	3.53 \pm 0.01	3.56 \pm 0.04	3.49 \pm 0.00	3.52 \pm 0.01
Acidez Volátil, g/L ácido acético	0.26 \pm 0.02	0.19 \pm 0.01	0.18 \pm 0.01	0.20 \pm 0.00	0.19 \pm 0.01
Extracto seco total, g/L	16.10 \pm 1.39	16.20 \pm 0.14	16.15 \pm 0.42	15.70 \pm 0.28	15.78 \pm 0.13
Azúcares reductores, g/L	1.33 \pm 0.25	2.03 \pm 0.05	1.82 \pm 0.04	1.96 \pm 0.21	2.12 \pm 0.11
Glicerol, g/L	7.06 \pm 0.75	6.35 \pm 0.07	6.48 \pm 0.10	6.35 \pm 0.07	6.30 \pm 0.00
Ácido glucónico, g/L	0.36 \pm 0.03	0.38 \pm 0.00	0.38 \pm 0.01	0.37 \pm 0.00	0.38 \pm 0.01
Ácido Málico, g/L	1.01 \pm 0.13	0.98 \pm 0.01	0.95 \pm 0.02	0.94 \pm 0.01	0.94 \pm 0.01

Ácido Tartárico, g/L	3.32±1.14	1.89±0.00	1.89±0.04	1.96±0.01	1.92±0.05
Absorbancia a 420 nm	0.060±0.004	0.064±0.001	0.062±0.002	0.042±0.000	0.041±0.003

^bTodos los valores presentados son la media de al menos dos experimentos independientes y corresponden al vino no tratado y los vinos embotellados.

Los vinos obtenidos se analizaron sensorialmente mediante un panel de catadores no entrenados para determinar si era posible encontrar diferencias entre los vinos tratados con bentonita y los tratados con óxido de zirconio mediante un test triangular ($P < 0.005$).

La Figura 2 muestra los resultados obtenidos en un test sensorial de puntuación realizado por un panel de catadores expertos. Los vinos no tratados presentan una mejor puntuación que los vinos tratados con bentonita y óxido de zirconio. Esto se atribuye a la pérdida de aroma en el vino, durante todo el proceso de elaboración del vino previo al embotellado (estabilización proteica, estabilización al frío y microfiltración). También se puede observar que no existen diferencias significativas entre el vino tratado con óxido de zirconio y el vino tratado con bentonita. Sin embargo el vino estabilizado con ZrO_2 tiene una puntuación ligeramente mejor que el vino tratado con bentonita de acuerdo con el test de puntuación.

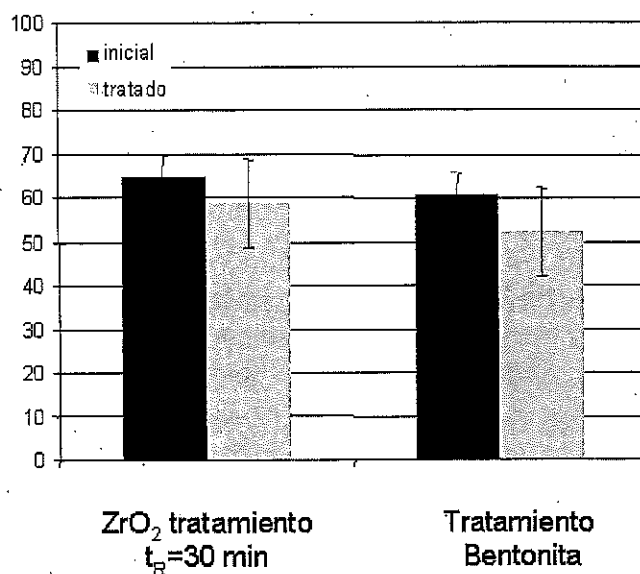


Figura 2. Resultados del test sensorial de puntuación: a) vino tratado con óxido de zirconio (tiempo de residencia 15 min) y bentonita, y b) vino después embotellado.

Otro aspecto importante es la incidencia de los tratamientos de estabilización proteica en el perfil de proteínas. La bentonita se utiliza a menudo para eliminar las proteínas inestables en el vino blanco que puede causar turbidez y depósitos después de embotellado. Numerosos estudios han demostrado el efecto negativo sobre las propiedades espumantes de los vinos base para la elaboración de cava y espumosos. A continuación se presentan los resultados principales del efecto del tratamiento de un vino base cava de la variedad Chardonnay sobre sus propiedades espumantes en comparación con el mismo vino tratado con bentonita.

En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos para la espumabilidad (HM) y la persistencia de espuma (HS) para un vino base cava de la variedad Chardonnay tratado con bentonita y con filtración estabilizante. En general la calidad de la espuma medida mediante el

método Mosalux muestra que para el tratamiento con bentonita una reducción importante de la espumabilidad y de la persistencia, mientras que para los vinos tratados con la filtración estabilizante la calidad de la espuma es mejor.

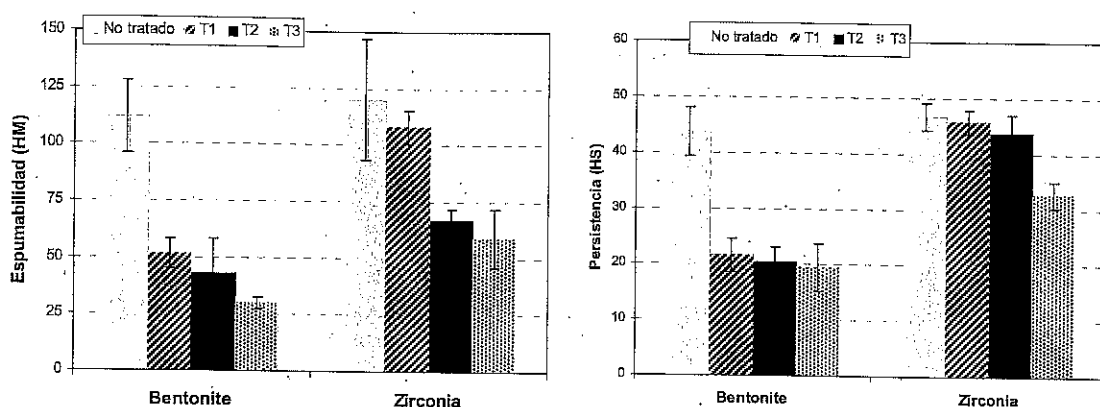


Figura 3. Espumabilidad (HM) y persistencia (HS) para el vino base no tratado, tratado con bentonita y filtración estabilizante. Control: vino no tratado, T1, T2 y T3 corresponden a tratamientos de bentonita de 20, 40 y 60 g/hL, respectivamente, y tiempos de residencia de 7.5, 15 y 30 min en la filtración estabilizante, respectivamente.

4. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes obtenidas demuestran que con la filtración estabilizante usando de medio filtrante el óxido de zirconio se puede reducir el contenido de proteínas totales del vino en forma continua del orden del 50%, obteniéndose vinos estables proteicamente. Los volúmenes de vinos tratados en los que se obtiene la estabilidad para los vinos estudiados hasta la fecha es superior a 100 veces el volumen del lecho del medio filtrante, llegando a 300 BV para el vino de Macabeo. Este volumen de vino tratado si se compara con la capacidad de tratamiento de resinas alimentarias en otros procesos como la eliminación de metales pesados y decoloración de líquidos se puede considerar elevado. También se ha demostrado la regenerabilidad del óxido de zirconio mediante tratamientos térmicos y limpieza química, aspecto que incide sobre los costes del tratamiento y el impacto ambiental, debido básicamente a la reutilización del material adsorbente. Desde el punto de vista de la calidad del vino, se ha determinado que este tratamiento no ha afectado de forma significativa sus principales características físico-químicas, con especial mención a su capacidad espumante en vinos base cava.

AGRADECIMIENTOS

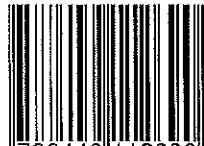
Este trabajo ha contado con la financiación de la Cooperativa de Vila-rodona (Tarragona), Ministerio de Educación y Ciencia (AGL2006-07034/ALI), programa AIBan becas predoctorales (No. LX-3769-80-DKPXAHWUYT), Agencia Española de Cooperación

Internacional (AECI, No. A/0212/03), Generalitat de Catalunya (2005SGR-01066) y la colaboración de: Cooperativa de Bellvei del Penedès (Tarragona), Mel Chemicals/Saint Gobain.

5. BIBLIOGRAFÍA

- PACHOVA, V.; FERRANDO, M.; GÜELL, C.; LÓPEZ, F. 2002. **Protein adsorption onto metal oxide materials in white wine model systems.** *J. Food Sci.* 67 (6): 2118-2121
- PASHOVA, V.; GÜELL, C.; LÓPEZ, F. 2004a. **White wine continuous protein stabilization by packed column.** *J. Agric. Food Chem.* 52: 1558-1563
- PASHOVA, V.; GÜELL, C.; PUEYO, E., LÓPEZ-BARAJAS, M., POLO, M.C., LÓPEZ, F. 2004b. **White Wine Protein Stabilization by a Continuous Process Using a Packed Column,** *Am. J. Enol. Vitic.* 55(2): 195-198
- SALAZAR, F.N.; ACHAERANDIO, I.; LABBÉ, M.A.; GÜELL, C.; LÓPEZ, F. 2006. **Comparative study of protein stabilization in white wine using zirconia and bentonite: physicochemical and wine sensory analysis,** *J. Agric. Food Chem.* 54(26): 9955-9958
- SALAZAR, F. N.; DE BRUIJN, J. P. F.; SEMINARIO, L.; GÜELL, C.; LÓPEZ, F. 2007, **Improvement of wine crossflow microfiltration by a new hybrid process.** *J. Food Eng.* 79(4): 1329-1336
- SALAZAR, F. N.; DE BRUIJN, J.; LÓPEZ, F. 2007. **Filtración estabilizante de vinos blancos: primeros resultados en escala semi-industrial.** *Alimentos, Ciencia e Ingeniería,* 16(3): 350-352
- SALAZAR, F.N.; ZAMORA, F.; CANALS, J.M.; LÓPEZ, F.; 2010, **Protein stabilization in sparkling base wine by zirconia and bentonite: influence on the foam parameters and protein fractions.** *J. Int. Sci. Vigne Vin,* special issue Macrowine, june 2010, 51-58
- WATERS, E.J.; ALEXANDER, G.; MUHLACK, R.; POCOCK, K.F.; COLBY, C.; O'NEILL, B.K.; HOJ, P.B.; JONES. P. 2005. **Preventing protein haze in bottled white wine,** *Aust. J. Grape Wine Res.* 11:215-225

ISBN 978-84-491-1269-0



9 788449 112690 >



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN
Y MEDIO AMBIENTE

CENTRO DE PUBLICACIONES
Paseo de la Infanta Isabel, 1 - 28014 Madrid