

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA AGRÀRIA

UNIVERSITAT DE LLEIDA



Universitat de
Registre

19 DES. 1997

E: 7260

S:

LA FILTRACIÓN TANGENCIAL EN EL TRATAMIENTO DE VINOS

T E S I S D O C T O R A L

PRESENTADA POR:

Margarita Vilavella Araujo
Ingeniero Agrónomo

DIRIGIDA POR:

Albert Ibarz Ribas
Dr. en Ciencias Químicas

Lleida, diciembre de 1997

II. OBJETIVOS

II. OBJETIVOS

El objetivo principal de este proyecto es la comparación de equipos que aplican la técnica de membrana -microfiltración tangencial- para la filtración de vinos con el fin de obtener vinos límpidos y estables frente a problemas de enturbiamientos sin perder la calidad de estos vinos.

Para alcanzar este objetivo, se contará con equipos industriales que se comercializan en el mercado. Se controlará el rendimiento volumétrico de cada uno de los equipos, se observará el comportamiento de las membranas frente a la retención de coloides y especialmente, se estudiará el efecto de la técnica de microfiltración tangencial sobre la limpidez de los vinos filtrados mediante la lectura de la turbidez.

Los compuestos polifenólicos y coloides son los responsables en gran medida de la turbidez de los vinos. La sustitución de las técnicas tradicionales de clarificación por las nuevas técnicas de filtración por membrana permitirán la obtención de un producto estable y capaz de competir con ventaja en el mercado tanto por sus características, como por su calidad y precio.

Otro aspecto importante es la eliminación del uso de tierras de filtración, producto altamente contaminante, con lo que se logra disminuir el impacto ambiental que generan las industrias vinícolas.

También se debe considerar el importante ahorro de tiempo al eliminar una fase de la elaboración, la clarificación, que requiere un mínimo de tres a cuatro días, aunque generalmente se realiza en unos ocho días.

Actualmente, es interesante considerar la posibilidad de automatización del proceso, ya que se opera de forma continua, disminuyendo los costes de operación, e igualmente permitiría una adecuación fácil a las normas de control de calidad total, como la ISO 9000.

Otro objetivo de este trabajo es la recopilación bibliográfica publicada sobre la utilización de la filtración tangencial en enología, contrastando las diferentes experiencias con distintos equipos algunos de los cuales han sido probados en este trabajo.

III. PLAN DE TRABAJO

III. PLAN DE TRABAJO

El plan de trabajo que se diseñó en esta experiencia estuvo supeditado a la disponibilidad de los equipos de microfiltración tangencial comercializados en España y que podían ser cedidos para realizar las filtraciones.

La parte analítica de las muestras se programó según las capacidades de los laboratorios de Reus y Vilafranca del Penedés de las Estaciones de Viticultura y Enología del Institut Català de la Vinya i el Vi.

En la página siguiente se expone esquemáticamente el plan de trabajo a realizar distribuyendo los tiempos de cada uno de los pasos a seguir para llevar a cabo esta tesis.

	Sptbre.	Octubre	Noviembre	Diciembre	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto
Año 1	Revisión Bibliográfica. Contactos con empresas fabricantes equipos filtración tangencial.											
	Contactos con bodegas interesadas en probar este sistema de filtración. Confirmación suministro Equipo I filtración tangencial. Confirmación bodegas.											
	Pruebas filtración tangencial vinos Equipo I. Bodegas 1 y 2. Obtención muestras.											
Año 2	Análisis físico-químico muestras Equipo I. Recopilación resultados.											
	Contactos con empresas fabricantes equipos filtración. Confirmación cesión Equipo II. Confirmación Bodegas 1 y 2.											
	Pruebas filtración tangencial Vinos Equipo II. Bodegas 1 y 2. Obtención muestras.											
	Análisis muestras.											
Año 3	Análisis físico-químico muestras Equipo II. Análisis Coloides muestras Equipo I y II. Recopilación resultados.											
Año 4	Tratamiento de datos del análisis de coloides, muestras Equipos I y II.											
	Contactos fabricante Equipo III filtración tangencial y Bodega de vinos 3. Confirmación cesión											
Año 5	Pruebas filtración tangencial vinos. Equipo III. Bodega 3 Obtención muestras											
	Análisis muestras y recopilación resultados Equipo III											
Año 6	Tratamiento de todos los resultados analíticos de las muestras y del desarrollo de las filtraciones.											
	Redacción tesis. Primeras correcciones.											
Año 7	Finalización redacción tesis y correcciones finales. Presentación.											

PLAN DE TRABAJO

IV. MATERIAL Y MÉTODOS

IV. MATERIAL Y MÉTODOS

Para realizar este trabajo, se ha contactado con diferentes empresas fabricantes de equipos de microfiltración tangencial, a través de sus representantes en España.

En el año 1992 se pudo contar con un equipo de pequeñas dimensiones, modelo Romicon® (Foto nº1) de dos módulos filtrantes de la casa Rohm & Haas, y para probarlo se buscó la colaboración de bodegas que podrían estar interesadas en este sistema de filtración para los vinos que elaboran.

La respuesta positiva para hacer las pruebas de filtración se obtuvo de parte de las bodegas "Dalmau Hnos." de Tarragona y "Vega de Ribes, S.L." de Sant Pere de Ribes.

La cesión del equipo fué de dos meses a partir del día que empezó a trabajar en la bodega Dalmau Hnos.

En el año 1993 se pudo disponer de un equipo de mayor tamaño que el anterior cedido por la casa Seitz Filter Werke (Foto nº2), por un tiempo de tres semanas, y también se contó con la colaboración de un técnico de la misma casa para la puesta en marcha del equipo.

Las bodegas colaboradoras fueron las mismas del año anterior.

Después, hasta el año 1996 no se tuvo la oportunidad de poder trabajar con otro equipo de microfiltración tangencial y en este caso fue la casa Vaslin Bucher quien proporcionó un equipo de última generación, el filtro modelo FM60.

Las bodegas que colaboraron en esta ocasión fueron de la zona del Penedés y que elaboran vinos en grandes volúmenes, vinos de calidad y vinos de mesa. Estas bodegas fueron Berger, S.L. y Vins Font ambas de Vilafranca del Penedés.

Las muestras obtenidas antes y después de la microfiltración tangencial para cada equipo de filtración utilizado, debidamente referenciadas y etiquetadas, se remitieron al Institut Català de la Vinya i el Vi, específicamente a los laboratorios de las Estaciones de Viticultura y Enología de Reus y Vilafranca para efectuar las determinaciones analíticas correspondientes.

Las analíticas fijadas para cada grupo de muestras de vinos se pensaron en función de criterios enológicos de evaluación de la calidad de filtración de la microfiltración tangencial, es decir, principalmente el grado de limpidez expresado como nivel de turbidez obtenido por los vinos microfiltrados respecto al vino a tratar.

Los parámetros analíticos clásicos como azúcares, acidez total, acidez volátil, densidad, extracto seco, etc. no se consideraron, ya que en un trabajo anterior de Vilavella, (1990) y de otros autores (Feuillat (1987), Jünge (1988), Peri et al. (1988a), Ferrarini (1992), Flak (1994)) se concluyó que en los equipos de microfiltración tangencial no hay diferencias en estos parámetros analíticos entre los vinos antes y después de filtrar.

La posibilidad de disponer de la analítica sobre los coloides glucídicos (polisacáridos) permitió estudiar el efecto de la microfiltración tangencial sobre el contenido de coloides

polisacáridos presentes en los vinos antes y después de filtrar para las filtraciones realizadas en los años 1992 y 1993.

Para las muestras de vinos del año 1996 no se pudo efectuar este estudio porque la columna de Cromatografía Líquida de Alta Resolución no estaba en condiciones, ya que son columnas que tienen una vida corta, sólo un determinado número de horas de trabajo.

1. DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS DE MICROFILTRACIÓN TANGENCIAL UTILIZADOS EN ESTE ESTUDIO.

1.1. Filtro ROMICON® Modelo WF2 de Rohm & Haas.

En la fotografía n°1 se muestra el equipo utilizado en esta experiencia.

• Características técnicas

Potencia consumida:	3,5 kw
Bomba de circulación:	centrífuga, 380 V, 5,5 kw, 50 Hz
Bomba de alimentación:	no tiene este modelo
Dimensiones:	Largo 1310 mm
	Ancho 660 mm
	Alto 1880 mm
Peso	145 kg
Caudal medio:	300 - 600 l/h
Prefiltro:	sí
Depósito del proceso:	160 litros

Además viene equipado con una protección contra el rebose del depósito pulmón.

• Características de la membrana

Número de módulos	2
Superficie módulo	6 m ²
Tipo de módulo	tubular-fibra hueca
Tamaño de poro	< 0.2 µm

Polímero	polisulfona
Diámetro interior	1,1 mm
Geometría poro	asimétrica

• El proceso de filtración

En el proceso de filtración tangencial *Romicon®*, el vino se clarifica en la superficie de una membrana especialmente desarrollada para dicho fin. Las materias en suspensión permanecen en el filtro de vino sin poder cruzar la membrana, mientras que el vino pasa a través y sale del sistema totalmente límpido. La presión se mantiene constante durante todo el ciclo de producción.

El elemento clave de los sistemas de filtración *Romicon®* es el cartucho desarrollado por la misma empresa. Este cartucho de 127 mm de diámetro se compone de aproximadamente 1600 fibras huecas de 1092 mm de largo de fibra y asimétricas de polisulfona; su geometría permite conseguir un máximo de superficie de membrana en un volumen mínimo y, con ello, obtener caudales importantes de vino filtrado. El rendimiento de un filtro dependerá de la naturaleza del vino a tratar.

Las fibras huecas están alojadas dentro de un tubo transparente que permite observar el vino filtrado antes de salir del cartucho. El vino turbio pasa por el interior de las fibras huecas. El diseño de los filtros y la estructura asimétrica de las fibras evitan que las membranas se ensucien.

Al final de la filtración, pueden recuperarse por separado tanto el vino remanente filtrado como el concentrado en sólidos en suspensión.

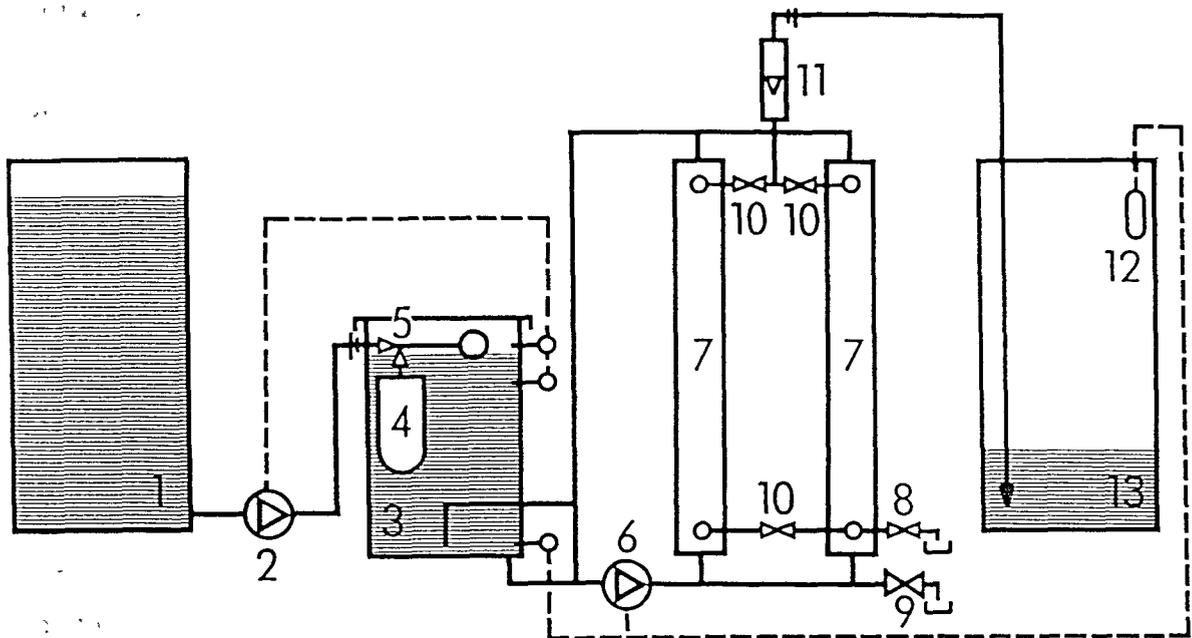
En la figura n°9 se muestra el diagrama con los componentes básicos de un filtro de vinos *Romicon®*. Todos los modelos de esta casa comercial trabajan según el mismo principio y difieren tan sólo en el tamaño del depósito de proceso, en la bomba y en el número de módulos filtrantes.



Foto n°1. EQUIPO ROMICON®

El depósito de vino turbio (1) se filtra por el depósito de vino turbio (2) a través del prefiltro (3). La válvula de flotador (5) asegura un suministro continuo a un nivel





- | | | |
|----------------------------|-------------------------------------|---|
| *1 Depósito de vino turbio | 6 Bomba de recirculación | 11 Medidor de caudal |
| *2 Bomba de alimentación | 7 Cartuchos ROMICON | **12 Sonda de nivel máximo en depósito receptor |
| 3 Depósito de proceso | 8 Válvula de drenaje, vino filtrado | *13 Depósito receptor de vino filtrado |
| 4 Prefiltro | 9 Válvula de drenaje, concentrado | * No incluido en el alcance del suministro |
| 5 Válvula de flotador | 10 Válvulas de aislamiento | ** Opcional |

Figura nº9. Diagrama de funcionamiento del equipo Romicon®

El filtro va montado sobre un bastidor móvil. Todas las piezas en contacto con el vino y el bastidor, las fijaciones y la bomba están fabricados en acero inoxidable.

El depósito de proceso (3) está alimentado por el depósito de vino turbio (1) a través del prefiltro (4). La válvula de flotador (5) asegura un suministro continuo a un nivel



constante y evita se produzcan reboses. La bomba de alimentación (2) funciona o se para según las señales mandadas por los sensores de nivel mínimo y máximo.

La bomba de recirculación (6) hace que el vino turbio circule por el interior de las fibras de los cartuchos (7). Parte del vino pasa a través de las membranas para quedar perfectamente filtrado y luego fluir hacia el depósito receptor (13). La concentración de impurezas aumenta en el interior de las fibras huecas y el vino turbio concentrado vuelve al depósito de proceso (3). La concentración de sólidos en suspensión en este depósito (3) aumenta progresivamente a lo largo de la filtración. El filtro de vinos está protegido de la sobre concentración de sólidos mediante un sensor regulable que emite señales ópticas y que, de desearlo, puede actuar sobre la bomba de recirculación de forma automática.

El caudal del vino filtrado viene indicado en el medidor (11). Las válvulas de drenaje (8 y 9) permiten vaciar completamente el filtro de vinos para su limpieza o para cambiar el tipo de vino. Las válvulas de aislamiento (10) permiten verificar el nivel de limpieza de cada uno de los cartuchos.

- **Limpieza/regeneración de las membranas**

La limpieza y regeneración de las membranas se realiza mediante un circuito de agua caliente y fría en el caso de una limpieza más superficial, principalmente entre un vino y otro, y así recuperar caudal después de cada uno de los tipos de vino filtrados.

En el caso del vino tinto se efectuó un lavado químico, neutralización con ácido cítrico y posterior enjuague con agua caliente y fría para eliminar toda la materia colorante en las membranas y dejar el equipo a punto de funcionar con cualquier tipo de vino.

1.2. Filtro Seitz-Microflow® Modelo SX-04M de Seitz Filter Werke.

En la fotografía n°2 se puede ver el equipo utilizado en esta experiencia.

• Características técnicas

Potencia consumida:	5,0 kw
Bomba de circulación:	centrífuga de 380 V , 4,0 kw, 50 Hz
Bomba de alimentación:	de dos escalones, 380 V, 0,31/0,64 kw, 50 Hz
Dimensiones	Largo 1235 mm Ancho 640 mm Alto 1805 mm
Peso:	250 kg
Caudal medio:	600 - 1200 l/h
Depósito pulmón:	no
Prefiltro:	sí

• Características de las membranas

Número de módulos:	4
Superficie módulo:	5 m ²
Tipo de módulo:	tubular capilar
Tamaño de poro:	0,2 µm
Polímero:	polisulfona hidrófila
Diámetro interior:	1,5 mm
Geometría de poro:	asimétrica



Foto n°2. EQUIPO SEITZ-MICROflow®

4. El control de la concentración se realiza de forma automática y periódica de la instalación del concentrado en un recipiente independiente y el tratamiento de este líquido concentrado al final. Este control de la concentración se realiza al programa (programable control).

5. Posee un dispositivo de vigilancia a través de un caudalímetro con desconexión de control rápida y protección contra la marcha en seco en caso de falta de producto. Un seguro de sobrepresión como protección contra deterioros del módulo y blocajes.

Otras características de este equipo son:

1. Sistema cerrado con realimentación de una reducida corriente del volumen del circuito a la parte inferior del tanque del producto no filtrado - por lo que no se producen pérdidas de CO₂ ni mermas de aromas.

2. No hay un recipiente de entrada, lo que impide la absorción de oxígeno, por tanto es una forma de trabajo reductora, conservadora de la calidad. Los módulos presentan un sistema de purga de aire individual.

3. Al tener dos bombas de alimentación se evita el calentamiento del producto antes y después de la filtración.

4. Reducción de la concentración continua por el vaciado periódico de la instalación del concentrado en un recipiente independiente y el tratamiento de este residuo concentrado al final. Este control de la concentración lo realiza el programa del aparato, mando SPS (Storage programmable control).

5. Posee un dispositivo de vigilancia a través de un caudalímetro con desconexión de control mínima y protección contra la marcha en seco en caso de falta de producto. Un seguro de sobrepresión como protección contra deterioros del módulo y blocajes.

- **La filtración**

Para alcanzar rendimientos lo más alto posibles, se requieren velocidades de circulación de 2,0 a 2,5 m/s, así como presiones de aproximadamente 3 bar. En los sistemas convencionales esto exige una bomba de circulación sobre dimensionada, que asuma ambas funciones.

En las instalaciones de filtración Seitz-Microflow® (figura n.º 10) se utiliza un sistema de dos bombas. La bomba de circulación aporta el caudal de circulación exigido con una presión reducida y la bomba de alimentación aporta la presión necesaria para alimentación del producto no filtrado. Con ello se reduce el consumo de energía de la instalación de filtración, consecuentemente también la aportación de energía al producto y su calentamiento.

Además se prescinde conscientemente de un recipiente de entrada. Para evitar una concentración rápida del circuito, se regula una pequeña corriente parcial equivalente aproximadamente al 1% del volumen en circulación mediante una válvula y se conduce de retorno al tanque del producto no filtrado.

Un mando de memoria programable (SPS) asume la vigilancia así como el control de la instalación y permite adicionalmente una optimización del proceso. Esto crea las condiciones para un régimen de explotación diurno y nocturno sin vigilancia.

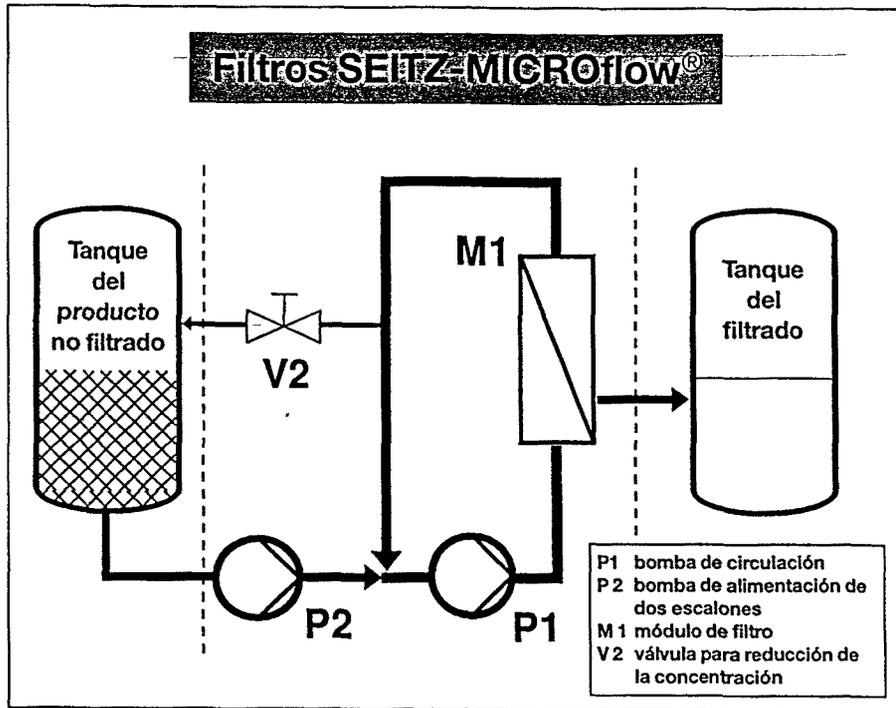


Figura nº10. Sistema Filtros Seitz-Microflow®

El SPS desconecta la instalación en caso de:

- falta de producto (tanque de producto no filtrado vacío)
- superación de una presión máxima del sistema regulable
- al rebajar el flujo de filtrado mínimo regulable.

En función del tiempo de filtración o rendimiento, el SPS desconecta periódicamente ambas bombas durante algunos segundos con ello se logra que la capa que se forma en la superficie de la membrana y que reduce el rendimiento se desprenda de la superficie de la membrana y sea barrida al arrancar de nuevo las bombas.

Como accesorio se puede suministrar una sonda de nivel para la desconexión con el tanque del filtrado "LLENO" (o tanque del producto no filtrado "VACÍO").

La pieza clave del módulo la constituye la membrana capilar de polisulfona asimétrica hidrófila con un diámetro interior de 1,5 mm. Como consecuencia de las características específicas de la membrana los capilares se distinguen por:

- una alta estabilidad mecánica
- alta estabilidad térmica y química
- insensibilidad frente a altas concentraciones de turbios
- buena limpieza/regeneración con agua caliente (hasta 70°C)

El tubo colector del filtrado y las cabezas de los módulos de acero inoxidable, con tubo de purga de aire y vaciado integrado, permiten un vaciado completo y purga de aire sin arrastre del producto o fluidos.

El cuadro de mandos de este equipo se muestra en la figura nº11.

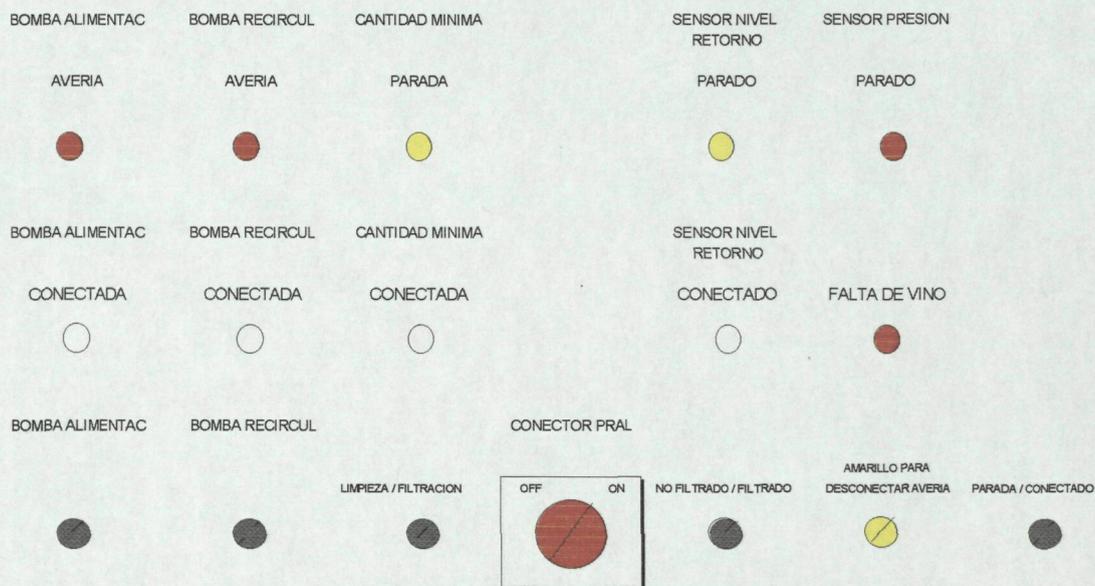


Figura n°11. Panel de control de la planta de MFT Seitz®

• Instrucciones de uso

Antes de utilizar por primera vez la planta es necesario lavar con sosa o agente químico y acabar con un agente neutralizante.

Mientras dura la filtración conviene controlar que no haya una alta concentración de sólidos en el circuito porque puede dañar los capilares. Observar periódicamente el volumen de retorno. Para mantener constante el flujo durante el mayor tiempo posible ir reajustando la válvula del filtrado.

Una disminución del caudal conjuntamente con un aumento brusco de la presión indica el bloqueo de los capilares y por lo tanto la necesidad de una limpieza.

Con el programa SPS hay una limpieza automática cada 20 minutos con parada de las bombas por 5 segundos.

La bomba de alimentación no es autoaspirante hay que cebarla. Se para la planta, si hay suficiente líquido a filtrar en el tanque el circuito se llena por gravedad y el aire sale por la válvula de purga. Si el nivel de no filtrado es bajo la manguera se llena con el concentrado que hay en la planta abriendo la válvula correspondiente. Seguidamente se puede encender la bomba de alimentación hasta que el concentrado salga.

La planta se para automáticamente si:

- el caudal del filtrado es menor a 300 L/h, excesiva concentración en el tanque de no filtrado o hay bloqueo de los capilares. Se enciende la luz "Minimum quantity stop"

- el tanque de no filtrado está vacío. La luz "Liquid shortage" se enciende.

- Si la planta tiene un control de nivel se enciende la luz de "Level control stop".

Vaciado

Se debe vaciar tanto el circuito de no filtrado y de filtrado separadamente.

Abrir las válvulas de entrada y filtrado, la de drenaje del filtrado. El vaciado del no filtrado se puede realizar a través del vaciado de la bomba de circulación o por la válvula de entrada. Vaciar primero el circuito de no filtrado.

- **Limpieza/regeneración de la planta**

La disminución del rendimiento determina la necesidad de la limpieza del filtro. El rendimiento depende del tipo de vino, del tipo de turbios, su cantidad en el vino a filtrar, el nivel de tratamiento de clarificación. La limpieza deberá realizarse al menos una vez por semana y en caso de condiciones desfavorables incluso diariamente.

- **Regeneración con agua fría/agua caliente**

Aclarado intermedio con agua fría para mantener el rendimiento. Siempre antes de regenerar con agua caliente o con agentes químicos se debe realizar un aclarado intermedio con agua fría. La regeneración con agua caliente hasta una temperatura máxima de 70°C (duración aprox. 10-15 min) produce el mejor efecto y reduce el consumo de agentes químicos.

- **Regeneración química**

Es recomendable regenerar completamente los módulos de membrana periódicamente. La utilización de agentes químicos es solamente recomendable si el uso de agua caliente no consigue el efecto deseado. La temperatura máxima para trabajar con agentes químicos es de 63°C, la duración del proceso es de 60-70 minutos. Una vez aplicado el agente

químico es necesario efectuar una neutralización con ácido cítrico al 0,5%. La cantidad de solución debe de ser al menos de 100 litros para asegurar un flujo sin presión por la bomba de alimentación.

La regeneración de la planta proporciona simultáneamente la desinfección del filtro y debe realizarse por lo tanto una vez por semana.

Durante los períodos de parada prolongados, el filtro debe ser preservado mediante el llenado completo de los módulos con una solución caústica al 1%.

- Agua de limpieza/aclarado

El agua utilizada para el aclarado y para la preparación de los agentes de limpieza debe tener la calidad de agua potable y debe estar libre de impurezas y otros contaminantes. En caso de agua de baja calidad se recomienda un prefiltrado con un cartucho de 5µm. El agua desmineralizada total o parcialmente produce el mejor efecto.

•Conservación de la planta

Cuando la planta está fuera de uso se debe realizar una limpieza con un agente químico y luego conservarla con:

- hasta 3 días 0,5 - 1% ácido cítrico
- más de 3 días 0,5 - 1% solución limpiadora
de hidróxido de sodio.

La planta debe permanecer durante este tiempo completamente llena con los productos mencionados para evitar la formación de cristales caústicos.

1.3. Filtro Modelo FM60 de Vaslin Bucher

En la fotografía n°3 se muestra el equipo utilizado en esta experiencia.

• Características técnicas

Potencia:	13,2 kw
Bomba de circulación:	centrífuga, 380 V, 50 Hz
Bomba de alimentación:	volumétrica con variador de velocidad
Dimensiones:	Alto 223 mm Ancho 113 mm Largo 314 mm
Peso:	2000 kg
Caudal medio:	2100 - 8000 l/h
Depósito pulmón:	no
Prefiltro:	sí

• Características de las membranas

Número de módulos:	6
Superficie módulo:	10 m ²
Tipo de módulo:	X FLOW, tubular-capilar
Tamaño de poro:	0,2 µm
Polímero:	polietersulfona
Diámetro interior:	1,5 mm
Geometría de poro:	asimétrica

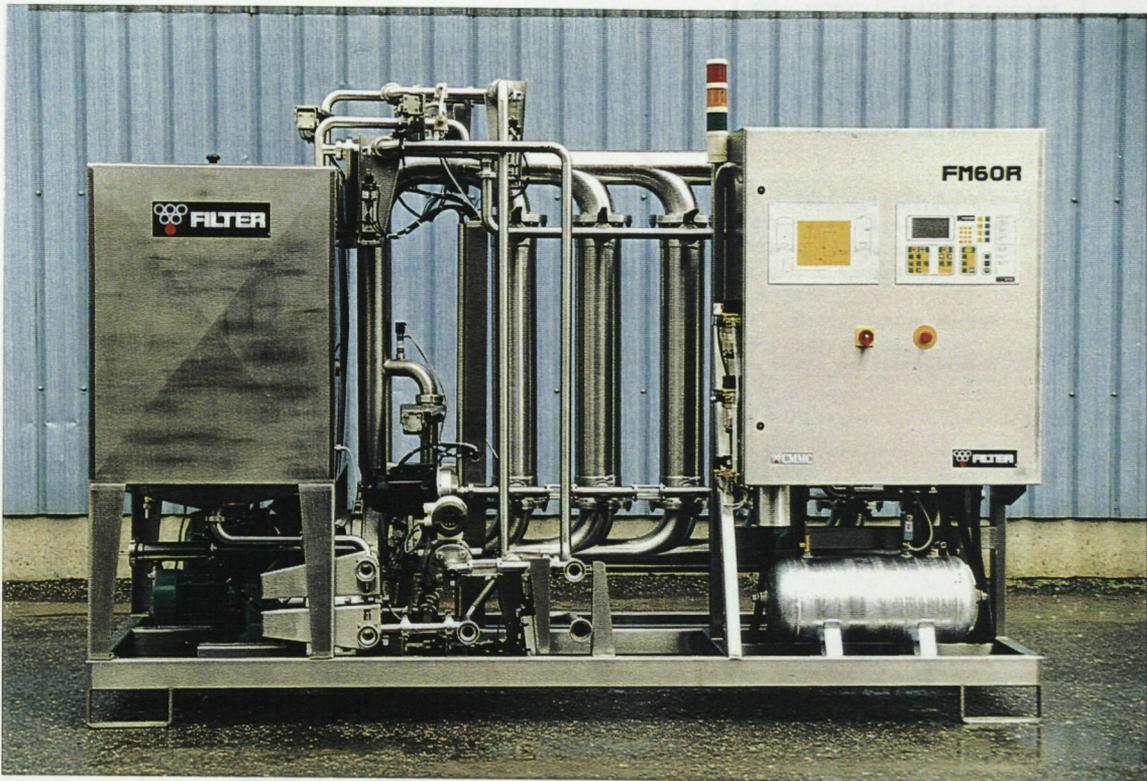
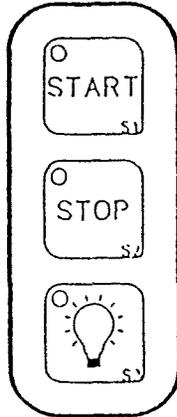
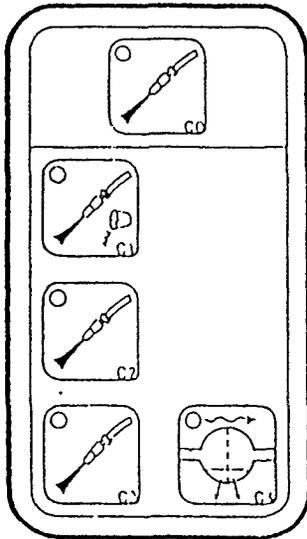
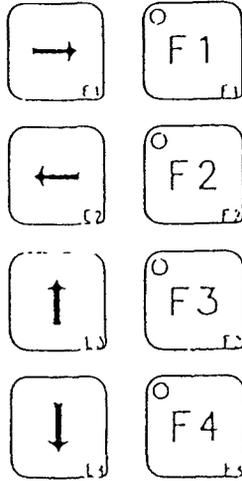
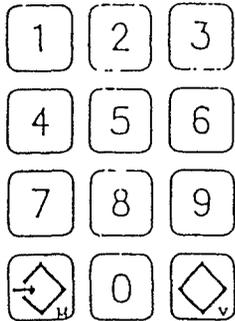


Foto n°3. EQUIPO VASLIN BUCHER FM60

Figura n°12 Panel de mando del filtro FM60



- A0: MODE FILTRATION
- A1: Test de débit à l'eau
- A2: Filtration automatique
- A3: Fonctionnement manuel
- A4: Cuve extérieure
- A5: Cuve A
- A6: Cuve B
- A7: Rampe à tête des compteurs
- A8: Rétrofiltration
- B0: EVACUATION
- B1: Evacuation rétroal
- B2: Evacuation filtrat
- B3: Cuve A
- B4: Cuve B
- C0: MODE LAVAGE-RINCAGE
- C1: Lavage eau chaude
- C2: Rincage eau chaude
- C3: Rincage eau froide
- C4: Evacuation totale
- S1: Départ cycle programmé
- S2: Arrêt cycle en cours
- S3: Allumage écran
- M : Modification paramètres
- V : Validation des modifications
- F1:
- F2:
- F3:
- F4:

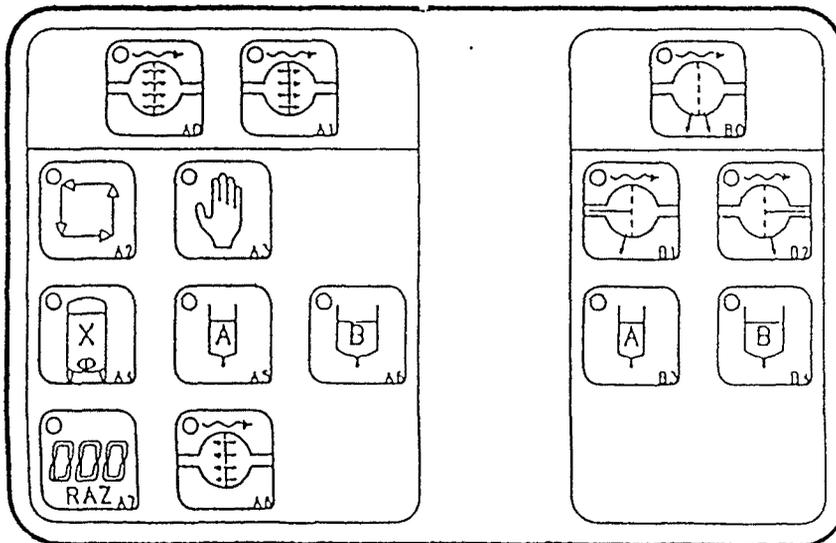


Figura nº12 Panel de mando del filtro FM60

El equipo utilizado el FM 60 esta equipado con:

- * 1 prefiltro metálico de acero inoxidable 316, situado antes de la bomba de alimentación (volumétrica)
- * 1 detector de presencia de líquido (vino, agua de lavado o enjuagado) situado antes de la bomba de alimentación tipo resonancia electromagnética.
- * 1 bomba de alimentación del vino a filtrar, volumétrica, con cuerpo en acero inoxidable 316, con variador de velocidad.
- * 1 bomba centrífuga de acero inoxidable 316, para la circulación del vino a filtrar (retenido) en el módulo de filtración.
- * 1 bomba centrífuga para el vaciado del vino filtrado o del agua de enjuagado o lavado.
- * 1 dispositivo de retrofiltración automático, lo que permite la optimización del caudal de producto filtrado. Posibilidad de efectuar retrofiltraciones con mando manual después de un ciclo de filtración.
- * conjunto de llaves tipo mariposa, con apertura y cierre automatizado por comando neumáticos.
- * 1 reserva de aire para el funcionamiento de la válvulas neumáticas.
- * 2 cubas de acero inoxidable 316 para el proceso de filtración.
- * 1 mirilla de vidrio situada a la entrada del producto a filtrar.
- * 6 mirillas de vidrio situadas en el circuito del vino filtrado.
- * 1 caudalímetro electromagnético de paso integral que controla el caudal filtrado.

- * 1 conjunto de tuberías en acero inoxidable en contacto con el vino.
- * 4 conexiones machos de 40 DIN de diámetro.
- * 1 armario de comando que comprende:
 - un autómata industrial programable equipado con un visor de cristal líquido.
 - un conjunto de comandos neumáticos con mando eléctrico.
 - un indicador sinóptico del estado del proceso.
 - una columna de señalización con 3 elementos luminosos y 1 elemento acústico intermitente.
- * la logística del autómata permite realizar el test de caudal de agua y vigila el porcentaje de la cantidad de lías prefijado.
- * 1 chasis de acero inoxidable 304, que soporta todo el conjunto filtrante y con 8 soportes regulables en altura.
- * la altura de alimentación del vino a filtrar y la cuba de recepción del vino filtrado no debe ser mayor de 10m. teniendo como referencia el punto de apoyo del filtro.
- * Opcionalmente se puede incorporar un turbidímetro para el circuito de vino filtrado.

El panel de mando (figura nº12) se opera digitalmente y las operaciones están agrupadas por funciones. Hay un esquema sinóptico de los diferentes circuitos de las bombas y válvulas. La pantalla visualizadora permite acceder a los parámetros regulables: ciclos de filtración, enjuagados, lavados, evacuación. También, visualiza el desarrollo de las operaciones en curso: caudal, volumen, temperatura del vino y las funciones de seguridad.

- **Funcionamiento**

Esquema de funcionamiento del conjunto filtrante FM60 en la figura nº13.

Desarrollo de la filtración.

Las membranas han sido seleccionadas en función de sus propiedades cualitativas (débil retención de coloides), por el caudal y por su resistencia mecánica.

La bomba de circulación permite que el vino a filtrar circule por casi los 2000 capilares microporosos que ocupan un superficie filtrante de 10 m². La velocidad del vino en el interior de cada capilar de 2 m/s impide la fijación de las impurezas que contiene el vino en la membrana.

La bomba de alimentación genera la presión de filtración de 3 bar. El caudal de esta bomba se regula de manera que se tenga siempre una presión de filtración constante.

Un decolmatado periódico de las membranas se efectúa automáticamente por inyección de un pequeño volumen de vino filtrado en sentido inverso de la filtración (retrofiltración).

El programa automático del filtro optimiza el proceso por:

- optimización del decolmatado automático de las membranas.
- optimización del enjuagado automático de las membranas.
- optimización de la concentración de impurezas contenidas en el vino en rama.

El automatismo del filtro también permite el control de una serie de factores de seguridad que favorecen la autonomía del filtro. Esto libera al operador del filtro quien sólo debe supervisar su funcionamiento.

Retrofiltración: Los decolmatados periódicos de la membrana se realiza mediante la inversión del sentido de la filtración. Esta maniobra está controlada por el filtro en función del colmatado real de la membrana. El control se realiza mediante el análisis de las variaciones de caudal del vino filtrado.

Enjuagados intermedios: El programa del filtro mide la eficacia de las retrofiltraciones. Cuando disminuye la eficacia de la retrofiltración realiza un enjuagado automático (agua caliente/agua fría). Gracias a la combinación de retrofiltraciones y enjuagados intermedios se aumenta la productividad máxima de filtración.

Al acabar el ciclo de filtración se puede programar dos ciclos completos de enjuagado o uno de lavado con producto detergente. Este programa lo fija y cambia según las necesidades el manipulador del filtro.

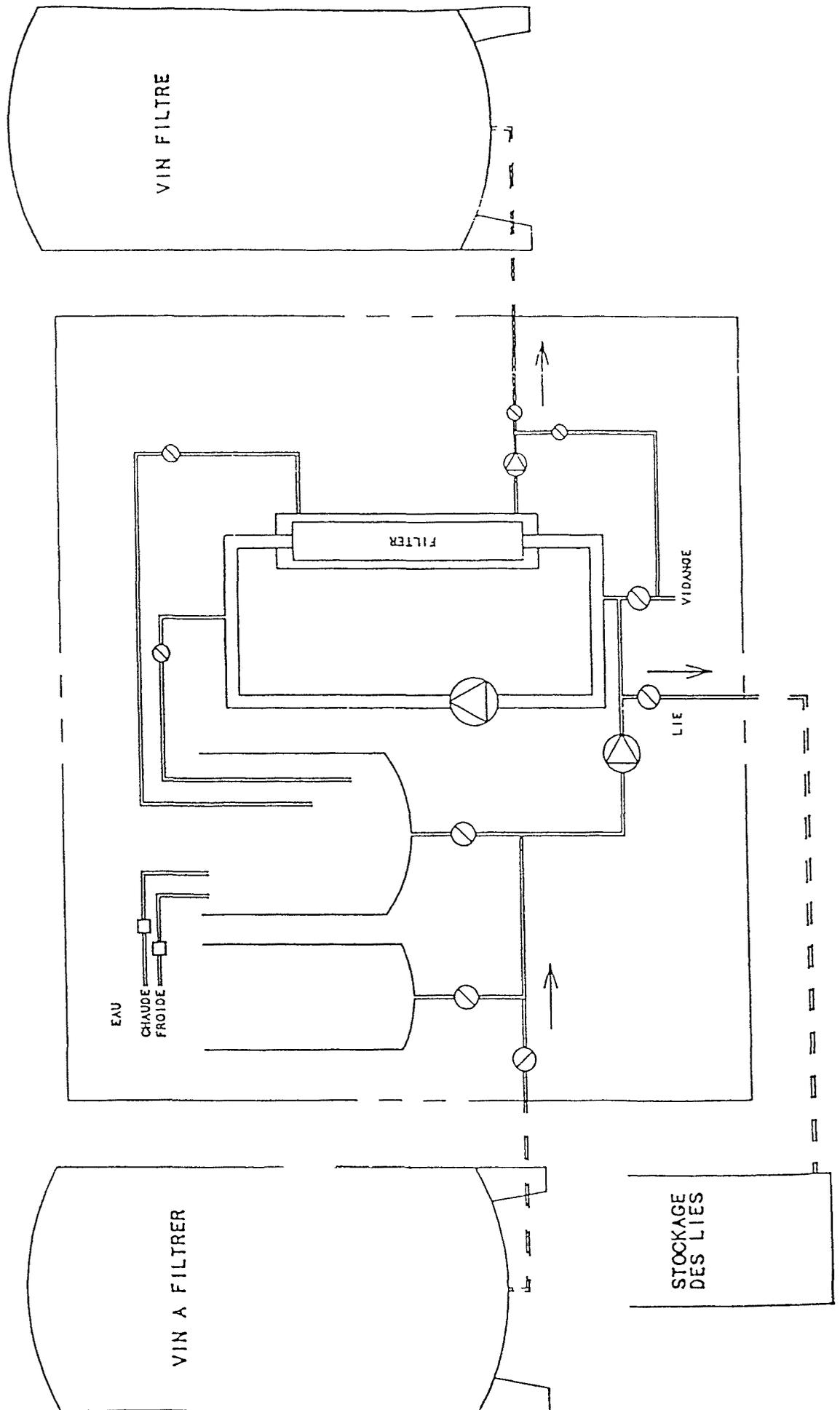


Figura nº13. Esquema de funcionamiento del modelo FM60.

2. MATERIA PRIMA

2.1 Vinos

Las muestras de cada uno de los vinos filtrados con los equipos de microfiltración tangencial cedidos fueron extraídas de la tina del vino, antes de filtrar y después de filtrar por el filtro de microfiltración tangencial.

En el caso de los vinos de las filtraciones de los años 1992 equipo Romicon y 1993 equipo Seitz se extrajeron además muestras del concentrado producido en la filtración.

Los vinos utilizados en las pruebas de microfiltración tangencial en los años 1991 y 1992 procedían de la zona de Tarragona elaborados por la empresa "Dalmau Hnos." y de la zona del Penedés elaborados por la empresa "Vega de Ribes, S.L.". Los vinos utilizados en las pruebas del año 1996 eran de la zona del Penedés y de fuera de esta zona y elaborados en las empresas "Berger, S.L." y "Vins Font".

2.1.1 Vinos de la bodega Dalmau Hnos.

Dalmau Hnos. no posee viñas propias sino que compra el vino en rama a Cooperativas y bodegas productoras de vino.

La bodega Dalmau Hnos. elabora vinos para venderlos a granel y también embotella vinos de calidad y de mesa de la zona de Tarragona, tanto para el mercado nacional como internacional.

Los vinos que vende a granel deben estar estabilizados y cumplir unas condiciones de calidad que permita el embotellado inmediato una vez llega el vino a la planta embotelladora.

El proceso de elaboración que siguen los vinos en bodega es una clarificación con productos enológicos en las dosis usuales aplicadas por esta bodega. Una vez clarificados son sometidos a uno o dos tratamientos de filtración por tierras y si es vino destinado a embotellar se realiza una tercera filtración esterilizante con cartucho justo antes de embotellar.

Los vinos de esta bodega utilizados para las pruebas con los equipos de microfiltración tangencial se detallan a continuación:

2.1.1.1 Vinos de la filtración del año 1992.

* Vino de licor "Moscatel", cosecha 1991, con tratamiento previo de clarificación.

* Vino tinto de mesa "El Masroig", cosecha 1991, con tratamiento previo de clarificación.

* Vino blanco de Vilarrodona, cosecha 1991, con tratamiento previo de clarificación.

* Vino rosado de Brafim, cosecha 1991, con tratamiento previo de clarificación.

2.1.1.2 Vinos de la filtración del año 1993.

* Vino blanco de Vilarrodona, cosecha 1992, con tratamiento previo de clarificación.

* Vino de licor "Moscatel", cosecha 1992, con tratamiento previo de clarificación.

* Vino rosado de Brafim, cosecha 1992, con tratamiento previo de clarificación.

2.1.2 Vinos de la bodega Vega de Ribes, S.L.

La bodega Vega de Ribes, S.L. de Sant Pere de Ribes en el Penedés, es una pequeña bodega familiar elaboradora y embotelladora de vinos de calidad de denominación de origen y que cuenta con sus propios viñedos. La elaboración es en pequeños volúmenes de 5.000 a 10.000 litros.

El proceso de elaboración de vinos blancos se inicia con una extracción del mosto con prensa neumática a presiones bajas no sobrepasando 2 kg/cm². La fermentación alcohólica se realiza a temperatura controlada de 16-18°C en depósitos de acero inoxidable. La estabilización de los vinos la logra con trasiegos, tratamiento de frío y una filtración antes de embotellar.

El vino de la variedad Sauvignon blanco se elaboró por el procedimiento explicado en el párrafo anterior y

posteriormente una crianza de tres meses en barrica de roble nueva sobre sus lías finas.

El proceso de la elaboración de vinos tintos se inicia con una fermentación con maceración de 10 días, el prensado al finalizar la maceración. La estabilidad del vino la realiza con continuos trasiegos y tratamiento de frío. La crianza en barrica dura seis meses después de este tiempo filtra el vino y lo embotella para realizar un envejecimiento durante un año.

Estas muestras sólo se utilizaron para el análisis por cromatografía líquida de los coloides glucídicos.

2.1.2.1 Vinos de la filtración del año 1992.

- * Vino blanco de la variedad Xarel.lo de la cosecha 1991 con tres trasiegos.

2.1.2.2 Vinos de la filtración del año 1993.

- * Vino blanco de la variedad Xarel.lo, cosecha 1992 con tres trasiegos.
- * Vino blanco de la variedad Sauvignon blanco, cosecha 1992.
- * Vino tinto de crianza de la variedad Merlot, cosecha 1991.

2.1.3 Vinos de la bodega Berger, S.L.

Estas bodegas compran la uva a diferentes viticultores de la zona para elaborar los vinos de calidad y también vinos en otras regiones vinícolas de España para los vinos de mesa. Los vinos a filtrar de esta bodega fueron de diferentes calidades y procedencia. Al ser una bodega de grandes volúmenes productora de vinos de calidad de denominación de origen y de vinos de mesa, su producción la vende a plantas embotelladoras de vino tranquilo de denominación de origen y de vinos de mesa. También, prepara vinos base para la elaboración de cava.

Los procesos de elaboración del vino en rama se ajustan al tipo de vino a producir, así en los vinos blancos de denominación de origen Penedés y los vinos base para el Cava, la extracción es con prensas neumáticas a baja presión (2 kg/cm²) y fermentación a temperatura controlada (16°C-18°C).

Los vinos de mesa corresponden principalmente a vinos de prensa continua del Penedés y de vinos procedentes de fuera de Cataluña.

2.1.3.1 Vinos de la filtración del año 1996.

* Vino blanco en rama de segundas y terceras, con tres trasiegos.

* Vino blanco de mesa de segundas de la Mancha y Penedés, con tres trasiegos.



* Vino tinto de doble pasta de Jumilla, con dos tres trasiegos.

* Vino blanco de primeras de D.O.Penedés con fermentación controlada y cuatro trasiegos.

* Vino blanco de mesa de segundas y terceras, con cuatro trasiegos y clarificación con carbón decolorante en dosis de 130 g de carbón por hectólitro y reposo de 48 horas.

* Vino rosado dulce (35 g azúcar/l) de las variedades Tempranillo, Cariñena y Sumoll, con dos trasiegos.

* Vino blanco seco de 70% de primeras y 30% de segundas, con cuatro trasiegos, y 40 g de bentonita por hectólitro y 48 horas de reposo.

2.1.4 Vins Font.

Esta bodega elabora y prepara vinos de D.O. Penedés y D.O. Cava, y vinos de mesa.

Para elaborar los vinos de D.O. Penedés y D.O. Cava cuenta con sus propios viñedos y la compra de uva a viticultores de la zona. La extracción del mosto se hace con prensas neumáticas a baja presión (2 kg/cm²) y fermentación a temperatura controlada (16°C-18°C).

2.1.4.1 Vinos de la filtración del año 1996.

Los vinos filtrados en esta experiencia fueron vinos de mesa:

* Vino blanco de mesa de la Mancha, primera calidad de prensa continua, con tres trasiegos.

* Vino tinto de mesa de las variedades Garnacha, Cariñena y Sumoll, sangrado a los 5-6 días y con tres trasiegos.

* Vino blanco en rama. Vino de mesa del Penedés. Segundas de prensa horizontal, con tres trasiegos.

3. CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA

3.1 Criterios enológicos usuales de evaluación de la calidad de la técnica de microfiltración tangencial (MFT)

3.1.1 Turbidez (NTU)

Fenómeno óptico debido a la presencia de pequeñas partículas en suspensión que desvían la luz de su trayectoria. El concepto opuesto es limpidez y que se define como la ausencia de turbios.

Método Mandrau

Principio

La nefelometría es un procedimiento para determinar la turbidez de un líquido, en este caso vino, mediante la medida de toda la luz difusa provocada por un haz de luz incidente a 90° por la muestra de vino.

Material

- Nefelómetro marca Hach Ratio/XR turbidimeter. range 2,20,200,2000. NTU Mode.
- patrones Gelex® secondary turbidity standard: 1,8; 18, 180 NTU
- patrón para medidas bajas Methanol Stray Light standard.

Procedimiento

Se enciende el aparato y se deja estabilizar por unos 15 minutos. Se pasan los patrones de los distintos intervalos

y se ajusta el cero. Una vez calibrado se procede a leer las muestras homogeneizadas.

Cálculo

Lectura directa con resultados expresados en NTU (Nephelometric Turbidity Unit).

3.1.2 Índice de colmatación (IC)

La colmatación de un filtro corresponde a la obstrucción total de los poros del material filtrante por parte de las partículas en suspensión. Para conocer la filtrabilidad de un vino se determina el Índice de Colmatación.

Método Laurenty

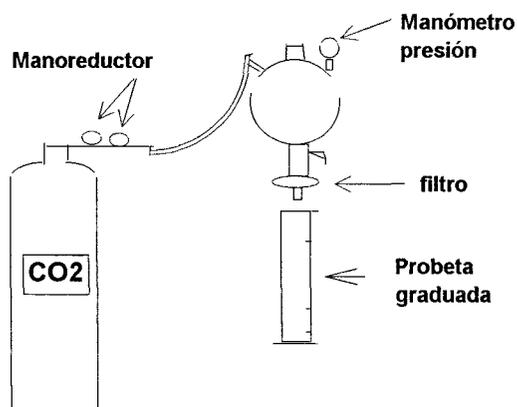
Principio

Consiste en hacer pasar el vino a controlar por una membrana de 3,9 cm², bajo una presión constante de 2 bars, y a medir en fracciones de 100 mL. El tiempo invertido en pasar los volúmenes se expresa en centésimas de minuto.

Material

- Bombona de dióxido de carbono.
- depósito de acero inoxidable con manómetro de presión.
- cronómetro
- filtro de porosidad 0,65 µm.
- probeta graduada de 500 mL

Diagrama de la instalación



Procedimiento

Se llena el depósito de acero inoxidable con la muestra de vino (500 mL). Se abre la válvula de salida de la bombona del dióxido de carbono y se lleva hasta los dos kilos de presión se abre la llave del depósito de acero inoxidable y se pone el cronómetro en funcionamiento para determinar el tiempo de filtración de los 200, 300 y 400 mL de vino.

Cálculo

Diferencia del tiempo de filtrado de dos fracciones sucesivas de vino (duración expresada en 1/100^e de minuto)
Para aplicar la fórmula los segundos se llevan a centésimas multiplicando el valor observado por 60 y dividiéndolo por 100.

$$* IC = t_{400\text{ml}} - 2 \times t_{200\text{ml}}$$

ICM = Índice de colmatación modificado.

$$* ICM = (t_{400\text{ml}} - t_{300\text{ml}}) - 2 \times (t_{300\text{ml}} - t_{200\text{ml}})$$

3.1.3 Características cromáticas

La característica cromática de un vino, se basa en dos factores importantes: intensidad de color y tonalidad.

Intensidad del color, es el factor cuantitativo que define la luminosidad. Un vino puede ser pálido o subido.

Tonalidad o matiz, es el factor de cualidad del color y corresponde a la longitud de onda dominante (rojo, amarillo, verde, etc.) que caracteriza la tonalidad. Permite evaluar la evolución de un vino.

El color de los vinos es muy variable, debido a su origen, forma de elaboración y envejecimiento. La medición de las características cromáticas, debe realizarse con la ayuda de aparatos que puedan evaluar cualquier zona del espectro visible. El ojo humano no puede distinguir, por separado, los colores que configuran la tonalidad de un vino, pero sí su mezcla.

Método rápido O.I.V.

Principio

Se fundamenta en las lecturas de las absorbancias, a las longitudes de onda de 420, 520 y 620 nm.

Material

- espectrofotómetro marca Perkin Elmer 550 SE UV/VIS con doble haz de luz.
- cubetas de vidrio de 10mm de paso de luz para vinos blancos y 1 mm para tintos.

- filtros de 0.45 μm

Procedimiento

1. El vino se somete a filtración por membrana de 0,45 μm , para lograr una perfecta limpidez. No se diluye nunca el vino, ya que la dilución modifica el equilibrio de la materia colorante del vino.

2. Se empleará una cubeta de paso de luz adecuada, para efectuar la lectura. Este paso de luz es de 1 mm para tintos y 10 mm para blancos.

3. Ajustar a cero de absorbancia con agua destilada, en cubetas con paso de luz igual a la que se va a utilizar con el vino, empleando la longitud de onda de 420nm.

4. Leer la absorbancia del vino a 420nm.

Proceder del mismo modo a partir del punto 3, con las longitudes de onda a 520 y 620 nm.

Cálculo

Deben referirse las lecturas a 10 mm de paso de luz, por lo tanto debe multiplicarse los resultados obtenidos por 10 en el caso de la cubeta de 1 mm.

Expresión de los resultados

La intensidad de color por definición, es la suma de las tres absorbancias a 420, 520 y 620 nm, referidas a 10 mm de paso de luz:

$$\text{intensidad de color} = A_{420} + A_{520} + A_{620}$$

expresada con tres decimales.

La tonalidad, se le considera como el cociente entre las absorbancias a 420 y 520 nm.

3.1.4 . Compuestos fenólicos

Estos compuestos son importantes porque entre otras razones son los causantes del color rojo en los tintos, bloquean gran parte del oxígeno, provocan el sabor astringente, actúan sobre características organolépticas: estructura, dureza, equilibrio tánico y son una fuente importante del fenómeno de pardeamiento del vino.

El gran número de compuestos y terminología compleja de los mismos, crea confusión en el trabajo analítico.

3.1.4.1 Polifenoles totales

En la actualidad, la cantidad de fenoles totales en el vino blanco, está muy por debajo del contenido que existía en años anteriores, debido a las técnicas de elaboración, que evitan el contacto prolongado con las partes de la uva que cedían estos compuestos (piel, raspón, pulpa y semillas).

Los componentes fenólicos que contribuyen al bouquet de los vinos tintos, son los flavonoides, antocianinas, flavonoles, catequinas y taninos antocianógenos.

Se explican dos métodos para conocer los polifenoles totales de un vino, el índice Folin-Ciocalteu (IFC) y el método espectrofotométrico en U.V.

3.1.4.1.1 Índice Folin Ciocalteu

Método Singleton

Principio

Este método se fundamenta en el empleo del reactivo de Folin-Ciocalteu, que es una mezcla de ácido fosfotúngstico y ácido fosfomolibico, que se reducen, al oxidar los fenoles, a una mezcla de óxidos de tungsteno y de molibdeno, de color azul. La coloración que se produce, presenta una absorción máxima alrededor de los 750nm, y es proporcional a la concentración de compuestos fenólicos presentes en la muestra de vino.

Material

- Reactivo Folin-Ciocalteu
- Solución de carbonato sódico 20%

Procedimiento

1. Para vinos blancos, se toma 1 ml de vino. En el caso de vinos tintos se hace una dilución en agua de 1:10.
2. En un matraz de 100 ml se coge 1 ml de vino blanco, o 1 ml de solución en el caso de los vinos tintos.
3. Se añaden 60 ml de agua destilada y se agita.
4. A continuación se adicionan 5 ml del reactivo de Folin-Ciocalteu, se agita bien y se deja en reposo unos 2-3 minutos.
5. Se añaden 15 ml de solución de carbonato sódico, se completa a volumen con agua y se deja en reposo 2 horas a 20° C.

6. Se determina la absorbancia a 765 nm, en cubetas de 10mm de paso de luz para vinos blancos y de 1mm para vinos tintos.

Cálculos

$$PT = \text{Lectura en U.A.} \times \text{dilución}$$

El resultado de Polifenoles totales (PT) se expresa como Índice de Folin Ciocalteu (IFC).

3.1.4.1.2 Método espectrofotométrico en U.V.

Método Paronetto

Principio

Los polifenoles observados al espectrofotómetro y a una longitud de onda comprendida entre 200 y 350 nm, muestran una absorción inconfundible, con dos máximos típicos alrededor de 215 y 278 nm, con un mínimo alrededor de los 245 nm.

Procedimiento

1. El vino se somete a filtración por membrana de 0,45µm.
2. La muestra de vino tinto se diluye 100 veces, si es vino blanco la dilución será de 20 veces.
3. Cada muestra se pasa por el espectrofotómetro, en cubeta de cuarzo de 10 mm de paso de luz, a la longitud de onda de 280 nm en el ultravioleta.
4. Se lee la densidad óptica de la muestra

Cálculo

El resultado se expresa como "Índice de Polifenoles", según la fórmula: $PT\ 280 = A \times n$, siendo n la dilución de la muestra y A la absorbancia.

3.1.4.2 Catequinas

Las catequinas son componentes que se hallan en la piel y pepitas de las uvas y son los componentes porcentuales mayores que se engloban en los polifenoles totales.

Método Pompei y Peri.

Principio

La determinación de la catequina, se basa en la reacción del anillo floroglucínico con la vanillina, que produce un color rojo, relativamente estable, frente a la alta concentración de ácidos minerales fuertes.

Material

- alcohol etílico 96%
- alcohol etílico absoluto
- vanillina al 1% en alcohol etílico 96%
- (+) catequina
- ácido clorhídrico 11,5 N

Procedimiento

1. En un matraz aforado de 25 ml, se colocan 1 ml de vino, 10 ml de ácido clorhídrico, 5 ml de solución vanillina y se completa a volumen con alcohol etílico absoluto.

2. Espectrofotómetro a longitud de onda de 500 nm y cubeta de paso de luz de 10 mm.
3. Se deja en reposo un tiempo de 20 minutos y se mide la absorbancia colorimétrica. Los valores del color cambian apreciablemente a los 30 minutos.
4. Se prepara un ensayo en blanco, empleando en lugar de vino 1 ml de agua destilada en el caso de vinos blancos, para los vinos tintos el blanco deberá contener vino pero no vanillina.
5. Se prepara una gráfica con (+) catequina pura y alcohol etílico del 96% en concentraciones que alcanzarán un máximo de 3 miligramos de catequina, en el volumen de solución a leer.

3.1.4.3 Leucoantocianos o proantocianidinas

Son sustancias que dan antocianos en medio caliente y ácido fuerte. Suelen ser moléculas con estructura de flavano más o menos polimerizados.

Método Colorimétrico (Paronetto).

Principio

Se basa en la transformación de las leucoantocianinas en cianidina, con variación de color hacia el rojo, en medio alcohol, ácido y caliente

Material

- Solución etanol-ácido clorhídrico, obtenido por mezcla de 95 volúmenes de etanol 96% y 5 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado.

- Solución n-butanol y clorhídrico, se mezcla 60 volúmenes de n-butanol y 40 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado. A 100 ml de la mezcla anterior se añaden 30 mg de sulfato ferroso.

Procedimiento

1. Se diluye el vino con la mezcla etanol-ácido clorhídrico, la dilución se hace entre 50 y 200 veces.
2. En un matraz de 100 ml con tapón esmerilado, se introducen 5 ml del vino diluido y 15 ml de la mezcla de butanol, ácido clorhídrico y sulfato ferroso.
3. Se coloca el matraz, provisto de un refrigerante de reflujo, en un baño maría hirviente y se mantiene en ebullición durante 40 minutos.
4. Se enfría rápidamente al chorro de agua.
5. Como solución de referencia se emplea una solución igual a la obtenida en 2, pero mantenida a temperatura ambiente.
6. En una cubeta de 10 mm de paso de luz, se lee la absorbancia en la longitud de onda de 550 nm.

Cálculo

La cantidad de leucoantocianinas se calcula por la fórmula:

$$C \text{ (mg/l)} = A \times 208 \times F$$

C= concentración de leucoantocianinas expresadas en miligramos de cloruro de cianidina por litro.

A= absorbancia medida a 550 nm respecto al ensayo en frío

F= factor de dilución

3.1.5 Nitrógeno total

Los compuestos nitrogenados, tales como: proteínas, aminos, aminoácidos, vitaminas, etc., se hallan en el mosto y en el vino, en cantidades bastante apreciables. Algunos de estos productos son de vital importancia para el crecimiento de las levaduras.

Método Kjeldahl

Principio

Por la mineralización del nitrógeno orgánico, con ácido sulfúrico y un catalizador para reducir el tiempo de digestión del ácido, se obtiene la sal amónica. Una vez terminada la mineralización, el amoníaco se destila sobre una solución de ácido bórico y se valora, empleando rojo de metilo como indicador.

Material

- Ácido sulfúrico-salicílico, preparado por disolución de 33 gramos de ácido salicílico reactivo, en un litro de ácido sulfúrico concentrado.
- Mezcla para ebullición, se prepara mezclando bien 1g de sulfato de cobre pentahidratado, 2g de sulfato ferroso heptahidrato y 20g de sulfato sódico.
- Oxicloruro de selenio
- Solución de hidróxido sódico 12M
- Solución de ácido bórico al 4%
- Rojo de metilo indicador, al 0,2% en alcohol de 60%
- Acido clorhídrico 0,1M

Procedimiento

1. En un matraz Kjeldahl de unos 800 ml, se colocan 50 ml de vino.
2. Se evapora hasta unos 10 ml.
3. Se añaden 40 ml de la solución de ácido sulfúrico y salicílico, 10 gramos de la mezcla para ebullición y 3 gotas de oxicloruro de selenio.
4. Mezclar bien todo lo anterior, y calentar sobre una pequeña llama.
5. En el caso de formación de espuma, se añaden unas gotas de silicona antiespuma.
6. Continuar calentando hasta que la solución esté clara y después, 20 minutos más.
7. Una vez completada la digestión, se deja enfriar a temperatura ambiente.
8. Se añaden 300 ml de agua destilada, mezclar y añadir unas gotas de fenolftaleína.
9. Lentamente añadir 100 ml de solución de hidróxido sódico 12M, hasta que aparezca una coloración rosa fuerte, indicando la alcalinidad.
10. Inmediatamente colocar el matraz en un conjunto destilador, donde a la salida del refrigerante hay un erlermeyer de 500 ml que contiene 30 ml de solución de ácido bórico y unas gotas de rojo de metilo.
11. Destilar 150 ml.
12. Se retira el erlermeyer, lavando la punta del refrigerante con agua destilada.
13. Se valora con ácido clorhídrico 0,1M.
14. Es necesario efectuar un ensayo en blanco, con los mismos reactivos, empleando 50 ml de agua destilada en vez de la muestra.

Cálculo

Para hallar la concentración de nitrógeno, se utiliza la siguiente fórmula:

$$\text{Nitrógeno en mg/l} = \frac{(A-B) \times M \times 14 \times 1000}{v}$$

en donde:

A es el volumen de ácido clorhídrico gastado en la valoración de la muestra.

B es el volumen de clorhídrico gastado en el ensayo en blanco.

M es la molaridad del ácido clorhídrico.

v es el volumen de la muestra de vino.

3.1.6 Test de oxidación para vinos blancos

Método de Singleton y Kramling

Principio

Se somete el vino a una oxidación brusca y enérgica. A continuación se valora el efecto que ésta oxidación provoca en el pardeamiento del vino blanco.

Procedimiento

1. Se trata una cantidad de vino con 1 g de bentonita por 100 ml de vino para eliminar las interferencias de la precipitación de proteínas y polipéptidos con los pigmentos. Se filtra por 0,45 µm.

2. En un envase de vidrio con tapón de rosca se vierten 100 ml del vino filtrado por 0,45 μm dejando una cámara de aire del 25%.
3. Se prepara un control igual que en 2 pero sin dejar cámara de aire.
4. Se coloca en estufa a 55°C durante 10 días la muestra con aire y el control. El análisis se hace por duplicado.
5. La lectura de la absorbancia a 420 nm se lee a los 5 y a los 10 días en cubeta de 10 mm.
6. Los resultados de las lecturas de absorbancia a 420 nm se grafican en función del tiempo 0, 5 y 10 días. Se compara la lectura entre el vino sin oxígeno y el de la cámara de aire para ver el efecto de la oxidación.

3.2 Análisis de coloides polisacáridos por cromatografía líquida de alta resolución.

Equipo y condiciones cromatográficas

Equipo

El equipo analítico empleado en este trabajo estuvo compuesto por:

- Bomba Perkin-Elmer serie 400
- Inyector Rheodyne con circuito cerrado de 100 μL
- Horno para columnas
- Detector de índice de refracción Perkin-Elmer LC 25
- Registrador-Integrador Perkin-Elmer LCI 100
- Sistema informático de tratamiento de señal de Perkin Elmer y de datos Peakfit.

Condiciones de trabajo:

- Columna PROGEL TSK G5000PWXL (Supelco), conectada en serie con una pre-columna del mismo relleno.
- Eluyente: Agua desionizada, desgasificada y filtrada por 0,2 μm y conductividad menor a 0,8 μs
- Flujo: 0,3 mL/min
- Presión máxima: 30 bars
- Temperatura: 40°C
- Gas: helio
- Inyección: circuito cerrado de 100 μL
- Detector: RI 50 x 10⁻⁶
- Integrador: atenuación 2 x 10¹

Preparación de las muestras para inyectar en el Cromatógrafo Líquido

A.- vinos blancos:

- coger 2 ml de vino.
- abrir el saco de membrana semipermeable SIGMA® previamente remojado en agua desionizada, atar un lado y colocar los 2 ml de vino, cerrar el otro lado con otro hilo.
- poner en un recipiente con 100 ml de agua destilada el saquito y dejarlo por 60 horas. cada 24 horas cambiar el agua.
- una vez acabada la diálisis se filtra por 0,45 μm y
- se puede pinchar la muestra en el cromatógrafo.

B.- vinos tintos:

- una vez se ha acabado la diálisis como en los vinos blancos, se pasa a un tubo de ensayo.
- se agrega 100 mg de PVPP, se agita y se deja reposar por 4 horas.
- se filtra por 0,45 μm
- se puede pinchar la muestra en el cromatógrafo.

Resolución cromatográfica

Los cromatogramas obtenidos con este tipo de técnica cromatográfica (exclusión molecular) no separan por picos, sino que presentan una elución continua de las especies y dan un cromatograma que dificulta la separación por peso molecular de las especies y a la vez la cuantificación de cada una de las fracciones.

Para poder resolver este tipo de cromatograma se plantea la situación desde el punto de vista matemático-gráfico de deconvolución-convolución, técnica similar a la que se utiliza principalmente en espectroscopía.

Para realizar la deconvolución del cromatograma se ha usado un paquete informático de ajuste de curvas no lineales Peakfit™ de Jandel Scientific.

Las curvas que se han usado son de la familia de las usadas en procesos cromatográficos, funciones del tipo gaussiano modificadas exponencialmente, para poder darles un cierto carácter de asimetría condición que presentan realmente los picos cromatográficos (Ake (1987)).

$$f(x) = \frac{a_0}{2a_3} \exp \left[\frac{a_2^2}{2a_3^2} + \frac{a_1 - x}{a_3} \right] \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x - a_1}{\sqrt{2}a_2} - \frac{a_2}{\sqrt{2}a_3} \right) + 1 \right]$$

donde:

a_0 es el área de la función

a_1 es el parámetro de centro de pico

a_2 es el parámetro de anchura de pico

a_3 es el parámetro de asimetría de pico

Los parámetros se escogen en función de los que adoptan los patrones, es decir especies puras, en las mismas condiciones por lo que la señal ha de presentar un solo pico.

Tarado cualitativo de la columna

Con las condiciones indicadas, la columna se tara haciendo pasar dextranos de pesos moleculares de 6×10^3 , 2×10^4 , 4×10^4 , 7×10^4 , 11×10^5 y 5×10^5 . Es posible que estos no sean idénticos a los polisacáridos medidos en cuanto a la configuración estérica, pero se considera que son los más parecidos.

También, se ha pasado dextrano azul ($p_m = 2 \times 10^6$), para encontrar el límite de exclusión superior y arabinosa ($p_m = 150$) para el límite inferior.

De todos los patrones se hacen soluciones de 0,5 g/l, se filtran a $0,45 \mu\text{m}$ y se inyectan de manera aislada.

El tarado se hace en base al logaritmo del peso molecular ($\log(PM)$) y del tiempo de retención (R_t) de cada pico (tiempo en el cual aparece el máximo del pico). Dado el margen de trabajo de la columna, para el cálculo de la relación entre el peso molecular y el volumen de elución no se consideran los valores de los productos utilizados para los límites de exclusión (dextrano azul y arabinosa).

Así, se obtiene una relación lineal del tipo:

$$\log(PM) = (R_t \times -0,521857) + 24,445214 \quad [1]$$

con los siguientes valores estadísticos:

Coeficiente de correlación (R): 0,99815

Coeficiente del error standard: 0,14842

esto permite el cálculo del peso molecular de los polisacáridos de los vinos analizados posteriormente con la fórmula:

$$\text{Peso molecular del polisacárido} = 10^{\log \text{PM}}$$

Cuadro n°14. Resultados cromatográficos de los patrones

Peso Molecular	Rt (min)	PM calculado	Producto
150	32,72		Arabinosa
6000	30,07	6334	Dextrano 6+E03
15000	28,11	17642	Dextrano 15+E03
40000	26,85	34043	Dextrano 40+E03
110000	24,91	93378	Dextrano 110+E03
500000	21,58	531991	Dextrano 0,5+E06
2000000	18,95		Dextrano 2+E06

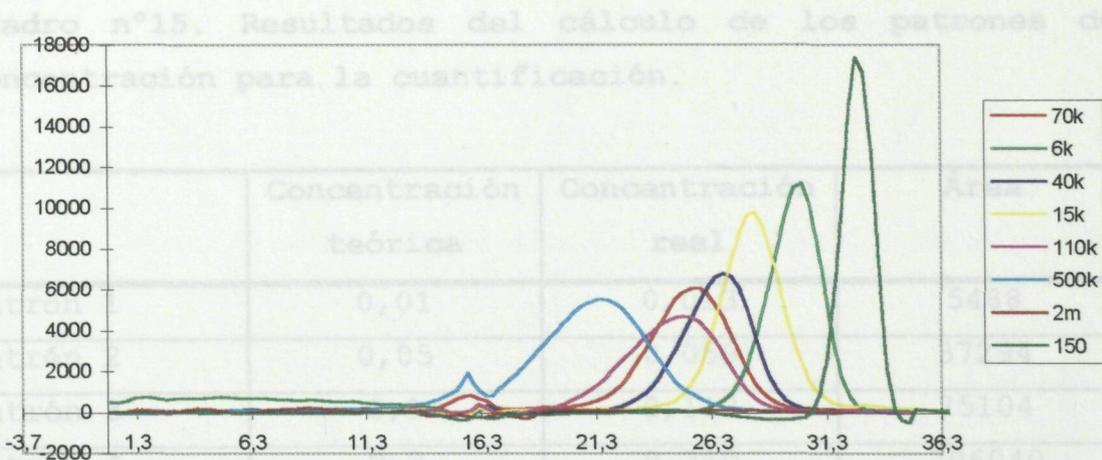


Figura n°14. Representación cromatográfica de los patrones
K= 1000

Patronaje cuantitativo

Con el patrón de dextrano de $p_m = 40000$ se hace un escalado de concentraciones para poder verificar si hay linealidad y hasta que nivel se puede cuantificar. Se elaboraron soluciones de 0,4; 0,2; 0,1; 0,05 y 0,01 g/l y se cromatografiaron encontrándose una respuesta lineal y una recta de regresión reflejada en la ecuación:

$$\text{mg/l dextrano} = (\text{área} \times 9,881\text{E}-07) + 0,027968 \text{ [2]}$$

Coefficiente de correlación (R) = 0,98417

Coefficiente del error standard = 0,039

Los resultados del patronaje cuantitativo están indicados en la tabla del cuadro n°15 y su representación gráfica en la figura n°15.

Cuadro n°15. Resultados del cálculo de los patrones de concentración para la cuantificación.

	Concentración teórica	Concentración real	Área
Patrón 1	0,01	0,013	5488
Patrón 2	0,05	0,059	37294
Patrón 3	0,1	0,117	75104
Patrón 4	0,2	0,210	206040
Patrón 5	0,4	0,408	322060
Patrón 6	0,5	0,500	511670

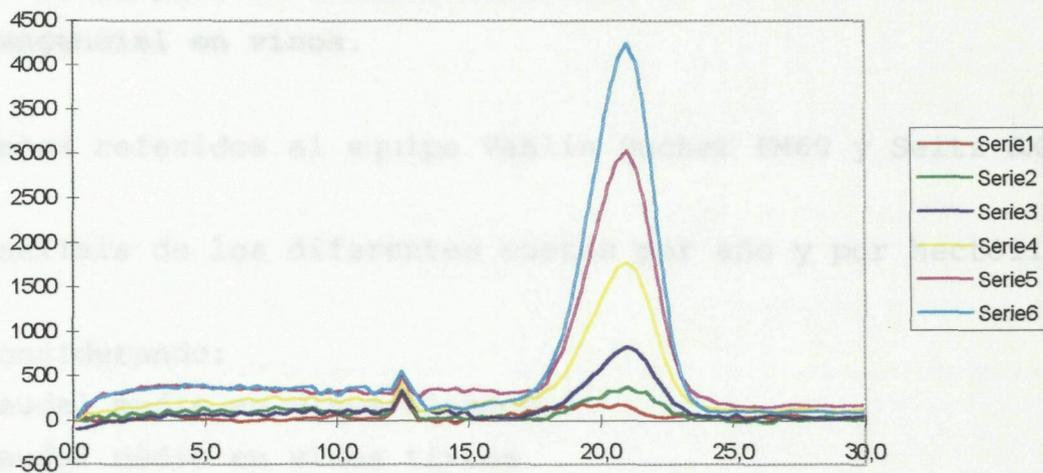


Figura n°15. Representación gráfica de las concentraciones

donde:

- | | | | |
|---------|----------|---------|----------|
| Serie 1 | patrón 1 | Serie 4 | patrón 4 |
| Serie 2 | patrón 2 | Serie 5 | patrón 5 |
| Serie 3 | patrón 3 | Serie 6 | patrón 6 |

4. Pauta para el cálculo del costo de la microfiltración tangencial en vinos.

Datos referidos al equipo Vaslin Bucher FM60 y Seitz SX-04

Análisis de los diferentes costos por año y por hectólitro.

Considerando:

Caudal medio en vinos blancos

Caudal medio en vinos tintos

Caudal medio de cálculo

Volumen filtrado base de cálculo

Jornadas año filtración = 200 días

- * Cálculo del costo de productos de filtración: tierras, equipo microfiltración tangencial.
- * Mano de obra.
- * Electricidad: 1 kw
- * Amortización instalación en 7 años.
- * Costo de eliminación de las tierras de filtración.
- * Pérdida de vino en las tierras de filtración.

