

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DECOLORACIÓ DE VINAGRES MITJANÇANT TORRES DE REBLIMENT
Isabel Achaerandio Puente
DL:T-1568-2009/ISBN: 978-84-692-4527-9



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

TARRAGONA

***DECOLORACIÓ DE VINAGRES
MITJANÇANT TORRES DE
REBLIMENT***



Memòria presentada per

ISABEL ACHAERANDIO PUENTE

per optar al grau de Doctor en Enologia



2000

Francisco López Bonillo, Doctor en Ciències Químiques i Catedràtic d'Escola Universitària de l'àrea de Tecnologia d'Aliments del Departament d'Enginyeria Química a la Facultat d'Enologia de la Universitat Rovira i Virgili

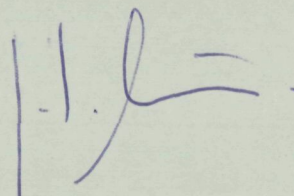
CERTIFICA: que el treball d'investigació dut a terme per na Maria Isabel Achaerandio Puente que porta per títol

DECOLORACIÓ DE VINAGRES MITJANÇANT TORRES DE REBLIMENT

per optar al grau de Doctora en Enologia per la Universitat Rovira i Virgili, ha estat realitzat sota la seva direcció, és original i que tots els resultats presentats i les anàlisis realitzades són fruit de la seva recerca.

I per tal que se'n prengui coneixement i tingui els efectes que corresponguin, signa aquest document,

Tarragona, vint-i-vuit de setembre de dos-mil



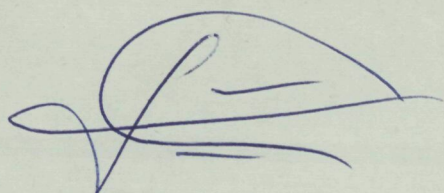
Francisco López

FACULTAT D'ENOLOGIA DE TARRAGONA

Ramón y Cajal, 70
43005 Tarragona
Tel. 977 25 00 00
Fax 977 25 03 47

Sr President de la Comissió de Doctorat,

Com tutor de M^a Isabel Acherandio Puente, he revisat la memòria de títol "Decoloració de vinagres mitjançant Torres de Rebliment" que presenta per optar al grau de Doctora en Enologia i certifico que reuneix els requisits per procedir a la seva defensa.



José M. Guillamón Navarro
Departament de Bioquímica i Biotecnologia

A la memòria de la meva tieta Felisa

La realització d'aquest treball de recerca no hauria estat possible sense el suport i ajuda constant del meu director Dr. Francisco López Bonillo. Li agraeixo el seu encoratjament i la seva visió optimista davant de les dificultats. El seu tarannà i professionalitat m'han servit d'exemple en la meva formació.

La col·laboració de la Dra. Carme Güell ha estat un fort recolzament, vull agrair-li les seves acurades opinions, l'interès pel treball realitzat i la seva agradable companyia.

L'implicació des de l'inici del Sr. Agustí Badia de Badia Vinagres S. L. (Mollerussa) també ha estat fonamental en la realització d'aquest treball. No oblidaré la confiança dipositada en la nostra feina, el seu esperit i la seva disposició en tot moment. Vull agrair també a la família Badia el seu acolliment durant la realització dels experiments a escala pilot.

El suport de la Generalitat de Catalunya que va recolzar el nostre treball.

També vull recordar,

Al Sr. Jordi Anguera de Bayer Hispania S.A. per facilitar-nos les resines d'intercanvi iònic i confiar en el treball que s'el va proposar.

Al Sr. Xavier Bullich de l'empresa PEVASA- Productos estratificados de vidrio, S.A. la seva col·laboració per subministrar-nos l'estructura de la columna d'adsorció d'escala pilot.

La col·laboració de Pedro Cabanillas i Ivan Pujol en la realització de la part experimental.

L'ajuda del Departament de Nutrició i Bromatologia de la Universitat de Barcelona, especialment a la Dra. Rosa Lamuela-Raventós i al seu equip.

La col·laboració del Dr. Nicola Rozes en la realització de les anàlisis del glicerol.

El suport, ajuda i interès constant de la meva companya del Grup de Tecnologia d'Aliments de la Facultat d'Enologia, Vassalina Pashova, a la que agraeixo la seva amistat i companyia.

El companyerisme entre els doctorants que treballem a la Facultat d'Enologia. Sense ells els dies es farien molt més llargs i pesats.

El suport constant de la meva família.

ÍNDEX GENERAL

RESUM	_____	<i>pàgina 1</i>
ANTECEDENTS.	_____	<i>pàgina 2</i>
NECESSITAT DE L'ESTUDI I APLICACIÓ DE LA TÈCNICA	_____	<i>pàgina 3</i>
 Part I. Introducció.		
I-1. El vinagre de vi.	_____	<i>pàgina 5</i>
I-1.1. Definició de vinagre. Classificació i Diferenciació.	_____	<i>pàgina 5</i>
I-1.2. Composició química.	_____	<i>pàgina 8</i>
I-1.3. Elaboració del vinagre.	_____	<i>pàgina 15</i>
I-2. Tecnologia de l'adsorció. Intercanvi iònic.	_____	<i>pàgina 21</i>
I-2.1. Descripció de la teoria i de la tècnica.	_____	<i>pàgina 21</i>
I-2.2. Aplicació en la indústria alimentària. Introducció en l'enologia.	_____	<i>pàgina 27</i>
 Part II. Materials i Mètodes.		
II-1. Materials utilitzats en l'experimentació.	_____	<i>pàgina 35</i>
II-1.1. Materials d'adsorció.		
Resines d'intercanvi i Carbó activat en pols.	_____	<i>pàgina 35</i>
II-1.2. Vinagres de vi utilitzats.	_____	<i>pàgina 40</i>
II-1.3. Materials complementaris utilitzats.	_____	<i>pàgina 43</i>
II-1.4. Equips experimentals.	_____	<i>pàgina 43</i>
II-2. Mètodes de treball emprats.	_____	<i>pàgina 47</i>
II-2.1. Experimentació en sistema <i>batch</i> .	_____	<i>pàgina 47</i>
II-2.2. Experimentació en sistema continu.	_____	<i>pàgina 49</i>

II-2.3. Anàlisi del perfil de decoloració.

Identificació dels diferents compostos fenòlics del vinagre. _____ pàgina 50

II-2.4. Paràmetres fisicoquímics de

caracterització de qualitat del vinagre. _____ pàgina 53

II-2.5. Estudi estadístic dels resultats. _____ pàgina 54

Part III. Experimentació i Resultats.

III-1. Plantejament del problema de la decoloració de vinagres. _____ pàgina 57

III-1.1. Objectius a assolir. _____ pàgina 57

III-1.2. Planificació de l'experimentació. _____ pàgina 58

III-2. Estudi de les resines d'intercanvi. _____ pàgina 59

III-2.1. Anàlisi de l'adsorció de les resines en operació *batch*. pàgina 59

III-2.2. Elecció de la resina a desenvolupar. _____ pàgina 61

III-2.3. Estudi del comportament de la resina seleccionada. pàgina 61

III-3. Operacions en continu amb la resina *Lewatit S-6328-A*. _____ pàgina 66

III-3.1. Experiments d'escala de laboratori nº 1. _____ pàgina 67

III-3.2. Experiments d'escala de laboratori nº 2. _____ pàgina 72

III-3.3. Experiments d'escala pilot. _____ pàgina 79

III-4. Efecte del tractament d'adsorció en la qualitat del vinagre. _____ pàgina 82

III-4.1. Caracterització fisicoquímica de diferents vinagres comercials. pàgina 82

III-4.2. Modelització de la qualitat. Aplicació als vinagres tractats. pàgina 93

Part IV. Conclusions. _____ pàgina 103

Part V. Bibliografia. _____ pàgina 106

ÍNDEX DE FIGURES, TAULES I GRÀFICS.

Part I. Introducció.

Figura I-1. Esquema d'obtenció d'àcid acètic. _____	pàgina 6
Figura I-2. Diagrama de producció de vinagre de vi per fermentació ràpida o cultiu submergit. _____	pàgina 17
Figura I-3. Procés de decoloració del vinagre amb carbó activat. Sistema <i>Batch</i> . _____	pàgina 19
Figura I-4. Diagrama d'una partícula de resina d'intercanvi iònic. _____	pàgina 23
Figura I-5. Diagrama dels diferents dissenys d'equips d'intercanvi iònic. _____	pàgina 26
Taula I-1. Composició química del vinagre de vi. _____	pàgina 8
Taula I-2. Composició fenòlica del vinagre. _____	pàgina 12
Taula I-3. Tractaments aplicats a l'indústria alimentària mitjançant resines d'intercanvi. _____	pàgina 28
Taula I-4. Estudis realitzats en l'aplicació de l'intercanvi iònic en Enologia durant els anys setanta i inicis dels vuitanta. _____	pàgina 30

Part II. Materials i Mètodes.

Figura II-1. Equip experimental escala nº1. _____	pàgina 44
Figura II-2. Equip experimental escala nº2. _____	pàgina 45
Figura II-3. Equip d'adsorció a escala pilot. _____	pàgina 46
Taula II-1. Característiques i funcionament de la resina Lewatit VP OC 1074. _____	pàgina 36
Taula II-2. Característiques i funcionament de la resina Lewatit S 6328 A. _____	pàgina 37
Taula II-3. Característiques i funcionament de la resina Lewatit VP OC 1066. _____	pàgina 39
Taula II-4. Característiques i eficàcia del carbó activat en pols. _____	pàgina 40
Taula II-5. Característiques dels vinagres utilitzats als processos de decoloració. _____	pàgina 41
Taula II-6. Vinagres comercials utilitzats a la caracterització de la qualitat. _____	pàgina 42
Taula II-7. Descripció de l'equip experimental a escala laboratori nº1. _____	pàgina 44
Taula II-8. Descripció de l'equip experimental a escala laboratori nº2. _____	pàgina 45
Taula II-9. Descripció de l'equip experimental a escala pilot. _____	pàgina 46
Taula II-10. Paràmetres fisicoquímics analitzats en la caracterització de vinagres. _____	pàgina 53

Part III. Experimentació i Resultats.

Figura III-1. Diagrama de les fases de l'experimentació. _____	pàgina 58
Taula III-1. Condicions de treball de l'experimentació en continu a escala nº1. _____	pàgina 67
Taula III-2. Condicions de l'experimentació per assumir el canvi d'escala. _____	pàgina 72
Taula III-3. Influència del temps de pseudocontacte en l'eficiència del tractament. _____	pàgina 74
Taula III-4. Disseny de l'experimentació que avalua la capacitat de recuperació de la resina. _____	pàgina 74
Taula III-5. Experimentació realitzada a escala pilot i per verificar el canvi d'escala. _____	pàgina 79
Taula III-6. Model de qualitat a partir dels vinagres comercials. _____	pàgina 93
Taula III-7. Efecte del tractament de decoloració a escala 2 en la composició del vinagre. _____	pàgina 95
Taula III-8. Efecte del tractament de decoloració a escala pilot en la composició del vinagre. _____	pàgina 96
Gràfic III-1. Potencial de decoloració de les resines. _____	pàgina 59
Gràfic III-2. Composició fenòlica dels vinagres decolorats. _____	pàgina 60
Gràfic III-3. Perfil de decoloració de vinagres per la Resina d'intercanvi. _____	pàgina 62
Gràfic III-4. Perfil d'adsorció dels compostos fenòlics totals. _____	pàgina 62
Gràfic III-5. Isotermes d'adsorció del vinagre blanc i rosat en carbó activat i resina d'intercanvi. _____	pàgina 64
Gràfic III-6. Efecte de la regeneració. _____	pàgina 65
Gràfic III-7. Influència del temps de pseudocontacte. _____	pàgina 67
Gràfic III-8. Evolució del tractament amb temps de pseudocontacte de 11,4 minuts. _____	pàgina 68
Gràfic III-9. Avaluació de la capacitat de regeneració de la resina a diferents temps de pseudocontacte. _____	pàgina 69
Gràfic III-10. Evolució de la DE (%) de vinagre blanc a temps de pseudocontacte de 5 minuts. _____	pàgina 69
Gràfic III-11. Avaluació del perfil de decoloració amb diferents quantitats de resina i mateix temps de pseudocontacte. _____	pàgina 70
Gràfic III-12. Evolució de la DE (%) durant tres cicles consecutius. _____	pàgina 71
Gràfic III-13. Efecte del canvi d'escala en la DE (%). _____	pàgina 72
Gràfic III-14. Perfil de decoloració de vinagre negre, escala nº 2 i temps de pseudocontacte de 17,5 minuts. _____	pàgina 75
Gràfic III-15. Capacitat de la resina durant els diferents cicles de regeneració en el total dels vinagres tractats. _____	pàgina 75
Gràfic III-16. Evolució dels compostos fenòlics de vinagre blanc en un cicle d'operació amb un temps de pseudocontacte de 5,10 minuts. _____	pàgina 77

Gràfic III-17. Perfil de decoloració a diferents temps de pseudocontacte.	_____	<i>pàgina 80</i>
Gràfic III-18. Perfil de decoloració de vinagre blanc amb un temps de pseudocontacte de 16,95 minuts.	_____	<i>pàgina 81</i>
Gràfic III-19. Evolució de la disminució de la DO a 320 nm.	_____	<i>pàgina 81</i>
Gràfic III-20. pH dels vinagres blancs comercials.	_____	<i>pàgina 83</i>
Gràfic III-21. pH dels vinagres negres comercials.	_____	<i>pàgina 83</i>
Gràfic III-22. Avaluació de l'acidesa dels vinagres blancs comercials.	_____	<i>pàgina 84</i>
Gràfic III-23. Avaluació de l'acidesa dels vinagres negres comercials.	_____	<i>pàgina 85</i>
Gràfic III-24. Avaluació de l'extracte sec en els vinagres blancs comercials.	_____	<i>pàgina 86</i>
Gràfic III-25. Avaluació de l'extracte sec dels vinagres de vi negre comercials.	_____	<i>pàgina 86</i>
Gràfic III-26. Avaluació de les cendres en vinagre blanc.	_____	<i>pàgina 87</i>
Gràfic III-27. Avaluació de les cendres en vinagre negre.	_____	<i>pàgina 87</i>
Gràfic III-28. Relacions estaquiomètriques en els diferents vinagres comercials.	_____	<i>pàgina 88</i>
Gràfic III-29. Avaluació del contingut d'anions (sulfat i clorurs) dels vinagres blancs.	_____	<i>pàgina 89</i>
Gràfic III-30. Avaluació del contingut d'anions (sulfats i clorurs) dels vinagres de vi negre.	_____	<i>pàgina 89</i>
Gràfic III-31. Avaluació del contingut de glicerol en vinagre blanc.	_____	<i>pàgina 90</i>
Gràfic III-32. Avaluació del contingut de glicerol en vinagre de vi rosat.	_____	<i>pàgina 90</i>
Gràfic III-33. Distribució de la ICM en els diferents vinagres.	_____	<i>pàgina 91</i>
Gràfic III-34. Avaluació del IPT en els vinagres.	_____	<i>pàgina 91</i>
Gràfic III-35. Avaluació del IFC en els vinagres.	_____	<i>pàgina 91</i>
Gràfic III-36. Distribució de la DO a 320 nm pels diferents vinagres comercials.	_____	<i>pàgina 92</i>
Gràfic III-37. Comparació del model de qualitat amb els vinagres de vi blanc utilitzats a l'experimentació (I).	_____	<i>pàgina 98</i>
Gràfic III-38. Comparació del model de qualitat amb els vinagres de vi negre utilitzats a l'experimentació (I).	_____	<i>pàgina 99</i>
Gràfic III-39. Comparació del model de qualitat amb els vinagres de vi blanc utilitzats a l'experimentació (II).	_____	<i>pàgina 101</i>
Gràfic III-40. Comparació del model de qualitat amb els vinagres de vi negre utilitzats a l'experimentació (II).	_____	<i>pàgina 102</i>

NOMENCLATURA

AF – acidesa fixa.

A. O. A. C. – *Association of Official Analytical Chemist.*

aprox. – aproximadament.

AT – acidesa total o grau acètic.

AV- acidesa volàtil.

BPANN- *artificial neural network trained by back propagation.*

BV – *bed volumes*, volums de llit adsorbent.

C – Cendres.

Ca - calci

Ca²⁺ - calci iònic.

CEE – Comunitat Econòmica Europea.

Cl – clor.

cm – centímetre.

CO₂ – diòxid de carboni.

COOH – grup carboxil.

Cu – coure.

DE (%) – Eficiència de decoloració, expressada en percentatge.

DIFC (%) – Disminució de l'Índex de Folin-Ciocalteu.

DIPT (%) – Disminució de l'Índex de Polifenols Totals, expressada en percentatge.

DO – Densitat òptica.

DDO 320 – Disminució de la densitat òptica, expressada en percentatge.

ES – Extracte sec.

eq – equivalent.

Fe – Ferro.

FQ – Físicoquímic.

g – gram màssic.

GCO – *Gas chromatography olfactometry.*

h – hora.

H⁻ - hidrur.

H⁺ - protó.

H₂SO₄ – àcid sulfúric.

H₂O – aigua.

HPLC – Cromatografia líquida d'alta resolució.

HPO₄ – hidrogenfosfat.

IFC – Índex de Folin-Ciocalteu.

ICM – Intensitat Colorant Modificada.

ICM_i – Intensitat Colorant Modificada de vinagre decolorat

ICM_o - Intensitat Colorant Modificada de vinagre control

ICM_R - Intensitat Colorant Modificada reduïda

IPT – Índex de Polifenols de Totals.

K – potassi.

kPa – kiloPascal.

KNN – *k-nearest neighbours method*.

LDA – *linear discriminant analysis*.

L – litre.

m – metre.

m² – metre quadrat.

m³ – metre cúbic.

màx. – màxim.

Mg – magnesi.

mg – mil·ligram.

min – minut.

mL – mil·lilitre.

mm – mil·límetre.

NaCl – clorur sòdic.

NaOH – hidròxid sòdic.

nm – nanometre.

OH⁻ - grup hidroxil.

O I V – *Office International de la Vigne et du vin*

P - molècula carregada de forma negativa

PCA – *principal component analysis*

PET – polietilè

$\text{PO}_3^{2-} (\text{H}^+)_2$ – grup dihidrogensulfit

Q_e – Cabal d'entrada

R^+ - intercanviador d'ions

r p m – revolucions per minut

S - amió de sal competidor

sd – desviació estàndard.

SD – desviació estàndard global

se – error estandard

SGC – 2-S- glutatoni caitaric

SO_2 – anhídrid sulfuros

$\text{SO}_3 \text{H}^+$ - grup hidrogensulfit

SO_4K_2 – sulfat potassic

t_{pc} – temps de pseudocontacte

Tr – traces

UE – Unio Europea

UV – Ultraviolat

V_R – Volum de resina empacada a la columna

X^- - cuterion

Zn – zinc

$^\circ \text{C}$ – grau centígrad de mesura de la temperatura (Celsius)

$^\circ \text{Ac}$ – grau acètic

% v/v – Percentatge en volum

% w/w – Percentatge en pes

μg – microgram

μL – microlitre

μm – micròmetre

RESUM

L'estudi de la decoloració de vinagres mitjançant torres de rebliment ha estat estudiat i aplicat a escala laboratori i de planta pilot en sistema co-corrent. La selecció de la resina d'intercanvi iònic *Lewatit S 6328 A* es va realitzar davant d'altres possibles intercanviadors. Els valors de reducció de color, a nivell de l'Intensitat Colorant Modificada, van ser d'un 75 %, tant en els vinagres de vi blanc tractats a escala pilot, com en els vinagres de vi blanc i de vi negre tractats a escala de laboratori.

En la valoració de l'efecte del tractament sobre la qualitat dels vinagres decolorats es va comprovar que no sofrien canvis significatius excepte en l'equilibri aniònic.

L'aplicació de la tècnica de decoloració en continu ha resultat viable davant de vinagres de vi de diferent composició fenòlica. Es va observar una eliminació selectiva dels compostos fenòlics que tenen un procés d'oxidació química ràpida, pel que s'incrementa l'estabilitat del color dels vinagres al llarg del temps.

ANTECEDENTS

Durant el final dels anys setanta i començaments dels vuitanta es va produir una revolució tecnològica dins del sector de l'enologia conjuntament amb un canvi de percepció en la comercialització i en el consum de vi, de granel a l'embotellat i aposta per la millora contínua de la qualitat. Aquesta revolució va introduir noves tècniques d'elaboració (estabilització tartàrica, filtracions al buit, flotació, i d'altres). En aquesta època es van produir també els elevats excedents de vi en l'Unió Europea, el que va provocar la regulació de l'aplicació de les noves tecnologies. L'aplicació de la tecnologia d'intercanvi iònic en sistema continu va quedar fora d'aquesta normativa, pel que es va retardar l'investigació en aquest camp i l'estudi de l'aplicació raonada de la tècnica en operació en continu dins d'aquests països.

De tota manera, l'aplicació de la tecnologia d'intercanvi iònic en la indústria alimentària és un fet real. En altres països productors de vi, aquesta tècnica es va desenvolupar i actualment s'utilitza com a alternativa a l'estabilització tartàrica mitjançant el fred, amb un estalvi d'energia considerable i una millor facilitat d'operació al no requerir-se l'ocupació de l'espai dins del celler.

A partir de les possibilitats que ofereix la tècnica d'intercanvi en altres branques de l'indústria alimentària es va decidir estudiar l'aplicació de la tecnologia de decoloració en un producte derivat del vi, el vinagre.

NECESSITAT DE L'ESTUDI I APLICACIÓ DE LA TÈCNICA.

El plantejament de la realització d'aquest estudi es va iniciar a partir de la necessitat de trobar una substitució a la tècnica tradicional de decoloració de vinagre. Aquesta decoloració és imprescindible en vinagres que tenen colors foscos o presenten un elevat contingut en compostos fenòlics, que fa que el seu color pàl·lid sigui molt inestable en el temps. La manca de control sobre el vinagre obtingut mitjançant carbó activat en pols, sempre decolorat en un 100 %, provoca que s'hagi de barrejar amb altres partides per intentar ajustar a un color estàndard del producte. A més, per ser una operació que es realitza per contacte i sedimentació no es té un control directe sobre ella. Cal remarcar també la generació de residus orgànics sòlids en cada tractament, el seu difícil control en planta i eliminació amb la minva de vinagre que representa.

Per facilitar la realització de l'operació (control directe, possibilitat d'automatització) es requeria transformar un sistema discontinu en un de continu, és a dir, el cicle d'operació hauria de realitzar-se en una etapa. L'aplicació de resines decolorants utilitzades en l'indústria sucrera semblava una possible alternativa. Les resines, a més de tenir la capacitat de ser empacades en una columna, poden ser regenerades, és a dir, els components adsorbits en un cicle de treball s'eliminen mitjançant una solució regeneradora que passa a través de la columna, quedant la resina preparada per un nou cicle de treball. La producció de residus es pot reduir de forma important.

L'absència d'estudis previs de tractament de vinagre amb resines d'intercanvi ens va fer plantejar l'aplicació de la tècnica des de nivells bàsics de laboratori. La selecció d'un material adient era el primer objectiu, després calia assajar la seva viabilitat en operació en continu. La realització d'aquest treball volia ser una proposta d'aplicacions de tecnologies que es troben establertes en altres camps i que poden constituir una millora d'eficàcia.

Part I.

INTRODUCCIÓ

I-1. El vinagre de vi.

I-1.1. Definició de vinagre. Classificació i Diferenciació.

La F.A.O. (*Codex alimentarius comission*, 1982) defineix el terme de vinagre “vinegar” com el líquid per a consum humà obtingut exclusivament de matèries primeres agrícoles que contenen midons o sucres que són sotmeses a un procés de fermentació doble, el primer alcohòlic i el segon acètic.

A partir d'aquesta definició es poden establir diferents classificacions dels diversos tipus de vinagre. La principal és la que utilitza la matèria primera emprada o el seu origen, tot i que l'elaboració també és un factor diferenciador. Segons la matèria primera trobem les següents quatre possibles classes de vinagre, proposades per Guzmán i Troncoso (1990), vinagre d'etanol fermentat, vinagre de substractes sucrats (fruites i cereals), vinagre sintètic i vinagre mixt. Carnaccini i Gerbi (1992, a i b) també diferencien entre vinagre de destil·lació i vinagre de fermentació. El primer fa referència a l'obtingut a partir de l'acetificació de l'etanol concentrat obtingut per destil·lació de matèries alcohòliques de diferent natura, el segon prové de la bioxidació acètica de matèries primeres alcohòliques. A més d'aquests dos grups principals, remarquen l'existència dels vinagres especials (balsàmics de Mòdena i vinagre de Jerez), dels artificials, que provenen de solucions aquoses d'àcid acètic de síntesi i dels vinagres aromatitzats que afegeixen extractes o herbes aromàtiques a qualsevol dels abans esmentats. A la Figura I-1 podem veure un esquema d'obtenció de l'àcid acètic a partir de les diferents fonts esmentades (a partir del presentat per Caranacini i Gerbi, 1992, a i b).

La importància de conèixer la diferenciació del tipus de vinagre es troba en què, tot i que qualsevol vinagre conté un elevat contingut d'àcid acètic (d'un 4 a 12 % w/w, segons Guzmán, 1998), són els compostos minoritaris els que el distingeixen i donen la diversitat de vinagres existents. Per aquesta raó dins del conjunt de tots els productes associats al mot vinagre trobem els de gust excessivament àcid, com els d'àcid acètic de síntesi, els que

contenen alguns compostos secundaris, com els d'alcohol de destil·lació, fins arribar als vinagres més aromàtics obtinguts de raïm de Muscat o Malvasia.

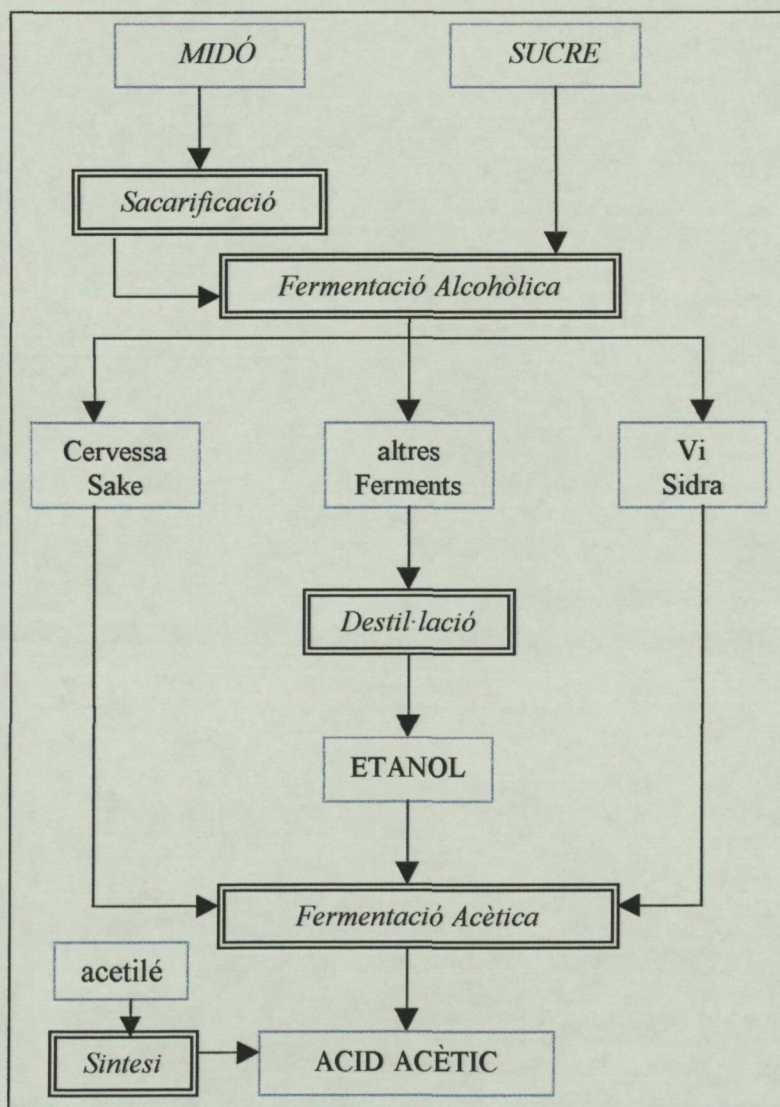


Figura I-1. Esquema d'obtenció d'àcid acètic.

El consum de vinagre és comú a la majoria dels països tot i que la font d'origen d'aquest estigui associada a la matèria primera més fàcilment acetificable de la zona. Només a Gran Bretanya, Dinamarca, Holanda i Dinamarca el consum de vinagre de síntesi està autoritzat i acceptat. Els vinagres de l'Àsia estan elaborats a partir de l'arròs, als països del nord d'Europa i dels Estats Units predomina el consum de vinagre de malt, de sidra i aromatitzats. Només és en els països de la Conca mediterrània, (principalment Itàlia i

Espanya) on el vinagre es produeix a partir del vi i del raïm (Mòdena). Cal assenyalar que la paraula vinagre deriva des del punt de vista etimològic del llatí *vinum acre* i més clarament de l'expressió francesa *vin aigre*, pel que la seva relació amb l'origen vínic es fa evident.

Fins a l'any 1993, la reglamentació de l'Estat Espanyol (*Presidencia del Gobierno del Estado Español*, 1973) definia amb el mot genèric de “vinagre” al líquid obtingut de la fermentació acètica del vi natural i dels seus subproductes. D'acord amb la matèria primera emprada s'anomenava “vinagre de vi” o “vinagre de brisa o brisat”. A partir de l'any 1993 aquesta definició es va ampliar incloent-hi els vinagres d'altres orígens distingint entre el vinagre de vi, vinagre de fruites, vinagre de sidra, vinagre d'alcohol, vinagre de cereals, vinagre de malt, vinagre de mel i vinagre de sèrum de llet (*Presidencia del Gobierno del Estado Español*, 1993). Dins de la classe de vinagre de vi la normativa distingeix entre vinagre de vi comú, vinagre de vi de qualitat, vinagre balsàmic de Mòdena i vinagre de vi aromatitzat. Mecca *et al.*, (1979) el va definir com el producte derivat de la fermentació acètica del vi, líquid límpid de color groc clar, groc-or o rosat, depenen del color de la matèria primera emprada, d'olor penetrant i fort amb un sabor picant i àcid, per la seva composició química conclou que es pot considerar com un aliment complet.

L'home coneix des de l'antiguitat les virtuts del vinagre, ja que té propietats digestives, sobretot a la degradació de grasses i proteïnes, a més de propietats profilàctiques i antisèptiques, aquestes últimes han estat desenvolupades per la desinfecció i la conservació. No només s'utilitza el vinagre per la conservació de llegums i peixos, afavorint la coagulació de les proteïnes en el seu pH àcid que augmenta la consistència dels teixits i inhibeix el desenvolupament de microorganismes (patògens o degradants), també s'utilitza com a base d'innumerables receptes, salses i amanits. La naturalesa àcida del vinagre s'empra de forma usual en algunes conserves per baixar el pH del producte i facilitar el tractament tèrmic d'esterilització (Mecca *et al.*, 1979).

En 1990 la producció de vinagre en els països de la Unió Europea era al voltant de 4,5 milions d'hectolitres, essent un 60 % d'alcohol, 30 % de vi, 8 % de malt i un 2 % restant d'altres productes fermentats. És a dir, es produeixen 1,35 milions d'hectolitres de vinagre de vi a l'any, principalment a Itàlia i Espanya. La importància del vinagre elaborat a partir de vi és significativa tant a nivell de producte derivat com de nivell industrial.

I-1.2. Composició química del vinagre de vi.

▪ Paràmetres de caracterització. Definició de la qualitat.

El vinagre està format en un 80 % d'aigua i la resta per un nombre rellevant de constituents d'alt valor energètic i d'altres d'acció estimulant. Trobem àcids orgànics volàtils (àcid acètic i propiònic) i no volàtils (àcid tartàric, cítric, màlic, succínic), hidrats de carboni, substàncies minerals (calci, potassi, magnesi i ferro), substàncies proteiques i aminoàcids, alcohols (etanol, metanol, propanol), vitamines, substàncies tànniques i colorants com èters, acetats i èsters. A la Taula I-1 queda reflectida la composició química proposada per diferents autors.

Taula I-1. Composició química del vinagre de vi.

COMPONENT	Mecca <i>et al.</i> (1979)	Guzmán (1998)	Gerbi <i>et al.</i> (1997) ^{I-1}	Carnaccini i Gerbi (1992, a i b)	Presidencia del Gobierno (1993) ^{I-2}
Acidesa total (g àcid acètic/ 100 mL)	6 -8	5-11	6,1-7	6-8	5-6 consum 8-11 transport
Acidesa volàtil (g àcid acètic/ 100 mL)	5-7		5,1-6	5-7	
Acidesa fixa (g àcid acètic/ 100 mL)	0,1 -5		1,9-13,9	0,5-1	
pH o Acidesa mineral		2,60-2,90	2,86-2,91		
Extracte sec (g/L)	10-25		13-16	8-25	≥13
Cendres (g/L)	1,3-3,5	1-5	2-2,97	0,8-3,5	1-5
Àcid tartàric (g/L)	1-1,3		1,22-1,38		
Àcid màlic (mg/L)	200-300	200-300	270-510		
Àcid cítric (mg/L)	100-300	100-300	160-230		
Àcid làctic (mg/L)	200-300	200-300	110-560		
Àcid succínic (mg/L)	500-1000	500-1000	330-580		
Àcid butíric (mg/L)		50-290			
Etanol (%v/v)	0,1 -5	Traces-3	2,8-5,8	0,1-1,5	≤ 0,5

^{I-1} Dades mitjanes per vinagre de vi blanc (a partir de 34 mostres comercials analitzades).

COMPONENT	Mecca <i>et al.</i> (1979)	Guzmán (1998)	Gerbi <i>et al.</i> (1997) ¹⁻¹	Carnaccini i Gerbi (1992, a i b)	Presidencia del Gobierno (1993) ¹⁻²
Glicerol (g/L)	2-6	2-4	1,8-3,2	2-6	
Polialcohols (mg/L)		200-420			
Butilenglicol (g/L)	0,5-1,5			0,5-1,5	
Etanal o acetaldehid (mg/L)	30-400	25-300		30-400	
Acetat de metil (mg/L)	5-50	3-30			
Dimetilcetona o acetona (mg/L)	Traces-15	5-15			
Acetat d'etil (mg/L)	40-1500			200-600	
2-metilpropanol o butíric terciari (mg/L)	Traces-2	0,1-22			
Metanol (mg/L)	60-130	25-100		60-130	<1000
2-butanol o butíric secundari (mg/L)	Traces-2	1-5			
1-propanol (mg/L)	2-22	1-20		2-22	
Acetat d'isoamil (mg/L)	Traces-5	3-10			
1-metilpropanol o alcohol iso-butíric (mg/L)	5-40	60-150			
2-3-metilbutanol (mg/L)	40-85	30-100		40-85	
Acetilmetilcarbonil o acetoina (mg/L)	80-800	30-800		80-800	>30
Pentoses (g/L)	0,5-2	0,5-2			
Polifenols (mg/L)	50-1000		157-376		50-1000
Tirosina (mg/L)	3-10				
Fenilalanina (mg/L)	10-20				
Lisina (mg/L)	40-50				
Histidina (mg/L)	4-10				
Etanolamina (mg/L)	Traces-10				
Arginina (mg/L)	20-30				
Àcid aspàrtic (mg/L)	10-20				
Àcid glutàmic (mg/L)	15-20				
Treonina (mg/L)	10-15				
Serina (mg/L)	5-10				
Prolina (mg/L)	150-200		245-297	150-250	149-360
Alanina (mg/L)	50-70				
Glicina (mg/L)	20-25				
Valina (mg/L)	15-25				
Metionina (mg/L)	5-10				
Isoleucina (mg/L)	10-15				
Leucina (mg/L)	15-25				
Ferro (mg/L)	4-10		4-31		
Coure (mg/L)	0,3-0,8	0,3-0,6		Traces-0,5	Σ(Cu+Zn)
Zinc (mg/L)	2-4			Traces-1	≤ 10
Plom (mg/L)	0,1-0,25			Traces-0,24	≤ 0,5
Calci (mg/L)	50-180		99-314	50-180	
Arsènic (µg/L)		3-18			< 500
Brom (mg/L)				0,3-0,5	
Manganès (mg/L)		Traces			
Potassi (mg/L)	50-150		649-819	100-250	
Sulfats (mg/L)				<100	< 2000
Fosfats (mg/L)	200-800	200-800			
Clorurs (mg/L)	Traces-1000			< 1000	< 1000
Vitamines grup B (µg/L)		Tr-500			

¹⁻² Composició química sotmesa a la Llei de l'Estat Espanyol per a vinagres de vi.

Del conjunt dels components químics del vinagre destaquen els que provenen exclusivament del vi, la presència dels quals, assenyala el seu origen vínic, a més de ser paral·lelament un indicador de la qualitat del vi base emprat en la seva elaboració. Aquest cas correspon al contingut d'aminoàcids i especialment a la concentració de prolina, a major nivell de qualitat, el contingut de prolina és més elevat. També el contingut de glicerol en el vinagre indica el seu origen vínic i el seu nivell de qualitat. Antonelli *et al.* (1997, a) proposen que el perfil de polialcohols presents en el vinagre (Eritritol, xilitol, arabitol, manitol, sorbitol, s-inositol i m-inositol) permet diferenciar els vinagres vínics dels obtinguts a partir d'alcohol o de sidra. Antonelli *et al.* (1993) també van introduir l'àcid tartàric com a compost que permet diferenciar els vinagres vínics dels obtinguts a partir d'altres matèries primeres per l'absència d'aquest en les altres classes de vinagres. Gerbi *et al.* (1997) van establir un protocol d'anàlisi sensorial per vinagres blancs basat en setze paràmetres (limpidesa, intensitat de color, groc pàl·lid, groc daurat, groc ambarí, intensitat olfactiva, agressivitat olfactiva, franquesa olfactiva, aroma floral, aroma afruitat, aroma vegetal, caràcter vinós, harmonia de l'aroma, harmonia del gust, gust salat, persistència del gust i impressió general) i una anàlisi estadística PCA per diferenciar vinagres blancs vínics i vinagres obtinguts d'altres fonts. Carnaccini i Gerbi (1992, a) proposen que l'acetoïna i el diacetil són altres compostos presents en els vinagres considerats importants per avaluar l'integritat química i biològica. El diacetil es forma a partir de l'oxidació de l'acetilmetilcarbinol i/o de la síntesi pels bacteris a partir de l'acetaldehid. Segons Mecca *et al.* (1979) els vinagres de qualitat no en contenen, o es troba a nivell de traces, en els vinagres anomenats ordinaris la seva quantitat oscil·la entre 5 i 15 mg/L. De fet, en els vinagres agres, com que l'equilibri es desplaça cap a l'oxidació de l'acetoïna en diacetil, aquest últim augmenta considerablement. No s'ha d'oblidar que el vinagre de vi és un producte més difícil de conservar del que es considera, no es beneficia de la protecció de l'etanol i conté dosis febles de SO₂. Només el seu pH àcid és capaç de

protegir-ho, la seva estabilitat microbiològica, però, no es pot assegurar, ja que hi ha microorganismes que el resisteixen.

Altres estudis s'han realitzat per intentar diferenciar d'una manera analítica els vinagres de vi des del punt de vista de l'elaboració i nivell de qualitat assolit. Guerrero *et al.* (1996 i 1997) van analitzar el contingut mineral de diferents vinagres espanyols obtinguts per mètodes d'acetificació ràpida i per mètodes tradicionals de *Jerez*, aquests investigadors van concloure que aquests dos grups es poden separar a partir dels descriptors magnesi, ferro, sodi i manganès utilitzant procediments estadístics KNN, LDA i BPANN. García-Parrilla *et al.* (1997) estableixen diferències entre la composició de compostos fenòlics de vinagres blancs obtinguts a partir de mètodes d'elaboració diferents i a partir d'origens geogràfics diferents, utilitzant anàlisi estadística LDA i BPANN.

L'interès d'analitzar la qualitat dels vinagres vínics queda reflectida en la progressió de la publicació d'articles que fan referència a paràmetres diferenciadors i a l'estudi de la composició de compostos secundaris en el vinagre. Recentment el perfil aromàtic dels vinagres ha estat analitzat. Guichard *et al.* (2000) han identificat mitjançant GCO, cromatografia olfactiva de gasos, 30 compostos aromàtics en vinagres de vi negre, on es trobem tant aromes provinents del vi inicial com produïts durant la fermentació acètica.

▪ **Composició fenòlica. Descripció del color.**

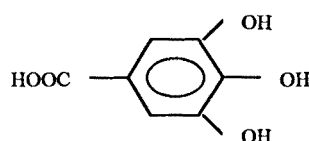
La importància de l'estudi dels compostos fenòlics que conté el vinagre es troba en què aquests condicionen el seu color. L'oxidació fenòlica té un paper fonamental en els processos d'enfosquiment del color (*browning*) que comporta la disminució de la qualitat visual del producte i pot provocar el seu rebuig. La composició fenòlica del vinagre de vi està relacionada directament amb la del vi base emprat per elaborar-ho tot i que el mètode d'elaboració del vinagre (acetificació ràpida o lenta) també influeix en la composició fenòlica

d'aquest (Troncoso *et al.*, 1998). D'una manera general el vinagre es produeix a partir de vins obtinguts després d'aplicar un nivell de pressió elevat als raïms, pel que l'extracció de compostos fenòlics de pells, pinyols i rapa es veu afavorida. El mateix procés d'acetificació implica aplicar temperatures de 30 ± 1 °C i una oxidació continuada, pel que el procés d'oxidació dels compostos fenòlics presents s'incrementa. A la Taula I-2 trobem els compostos fenòlics identificats en el vinagre produït a partir de vins bases generals i amb mètode d'acetificació estàndard (Troncoso *et al.*, 1998). Aquests compostos s'han identificat a partir de l'aplicació de cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC).

Taula I-2. Composició fenòlica del vinagre

ÀCIDS BENZOICS

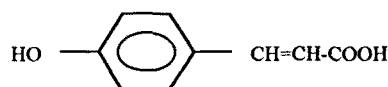
Àcid Gàl·lic



Concentració – 0 a 25 mg/L¹⁻³

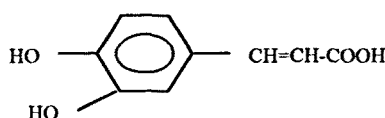
ÀCIDS CINÀMICS

Àcid ρ -Cumàric



Concentració – 0 a 1,4 mg/L¹⁻³

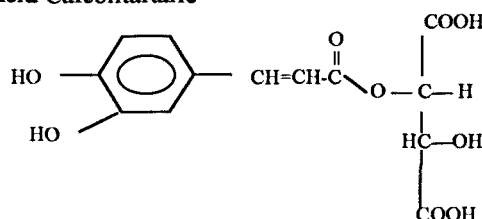
Àcid Cafèic



Concentració – 0 a 1,3 mg/L¹⁻³

**DERIVATS DELS
ÀCIDS CINÀMICS**

Àcid Cafeoiltartàric



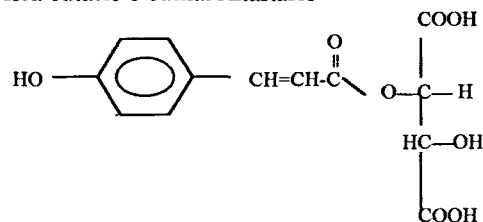
Concentració – 0 a 26,2 mg/L¹⁻³

¹⁻³ Fòrmules químiques a partir de Merken i Beecher (2000), The Merck Index (1989), Shaidi i Naczki (1995) i Abril *et al.* (1999). Classificació a partir de Shaidi i Naczki (1995) i Lamuela-Raventós (1991). Concentracions adaptades de Troncoso *et al.* (1998).

**DERIVATS DELS
ÀCIDS CINÀMICS**

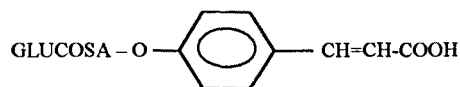
Ácid cutàric o cumaroiltartàric

Concentració – 0 a 11,2 mg/L¹⁻³



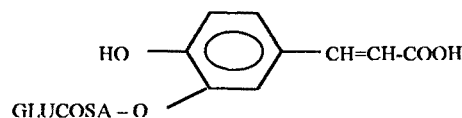
Etil ester cumàric

Concentració – 0 a 0,2 mg/L¹⁻³



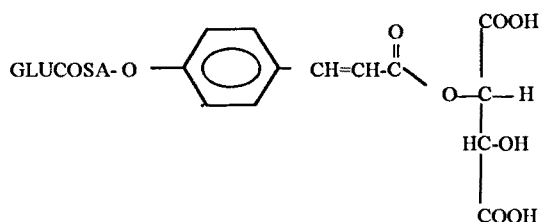
Etil ester cafeïc

Concentració- 0 a 0,2 mg/L¹⁻³



Ester glucòsid p-Cumaroyltartàric

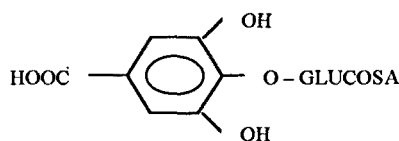
Concentració – 0 a 5,1 mg/L¹⁻³



**DERIVATS DELS
ÀCIDS BENZOÏCS**

Etil ester de gàl·lic

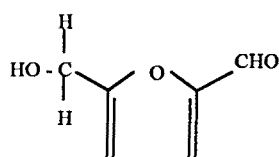
Concentració – 0 a 2,3 mg/L¹⁻³



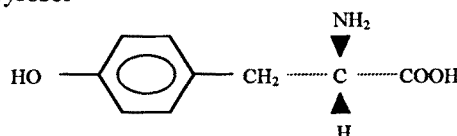
ALTRES

5-hidroximetil-2-furaldèid (5HMF)

Concentració – 0 a 3,4 mg/L¹⁻³



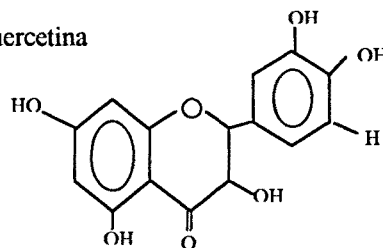
Tirosol



Concentració – 0 a 11 mg/L¹⁻³

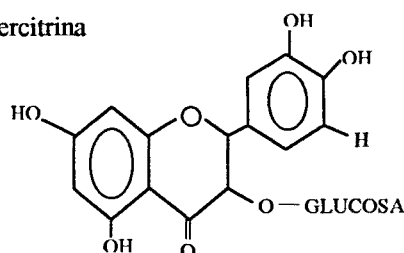
FLAVANONES

Quercetina



Concentració – 0 a 2,1 mg/L¹⁻³

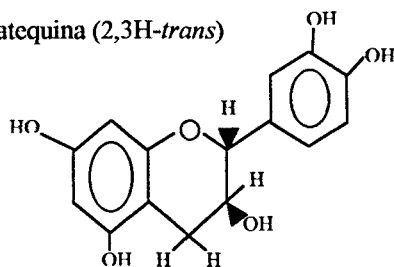
Isoquercitrina



Concentració – 0 a 14,3 mg/L¹⁻³

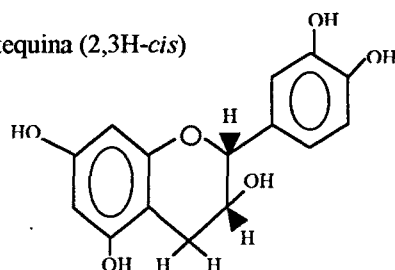
FLAVAN-3-OLS

(+) Catequina (2,3H-trans)



Concentració – 0 a 19,8 mg/L¹⁻³

(-)Epicatequina (2,3H-cis)



Concentració – 0 a 5,3 mg/L¹⁻³

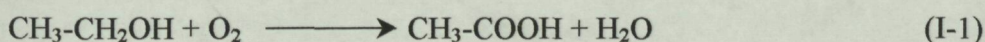
González *et al.* (1997) troben un contingut de procianidines al vinagre de vi blanc entre 59,9 mg/L i 414,4 mg/L. Considerant que aquests compostos tenen una fàcil oxidació no enzimàtica el color del vinagre és més inestable en el temps que el d'altres productes d'origen vínic. En estudis amb cava, Lamuela-Raventós *et al.* (2000) postulen que és el grup

dels hidroxicinamats, també presents al vinagre, el més susceptible a l'oxidació durant la seva cria. Carnacini i Gerbi (1992, a) parlen de dues hipòtesis aplicades a l'oxidació dels compostos fenòlics del vinagre que provoquen el seu enfosquiment i fins i tot precipitació de compostos fenòlics. La primera, proposada per Pallota i Cantarelli (1979) fa referència a la modificació de l'anell pirà de les flavanones que s'obre en un medi de pH baix formant calcones que en presència d'oxigen evolucionen fàcilment a flavan-3-ols. La segona es basa en la reacció de Bate Smith que va aplicar Geissman (1969), on les catequines en ambient àcid donen lloc a un residu neutre i a procianidines. Aquestes últimes, en presència de protons i d'oxigen, i amb la pèrdua d'un hidrur donen lloc a antocians, mentre que el residu neutre reacciona amb l'oxigen formen polímers insolubles.

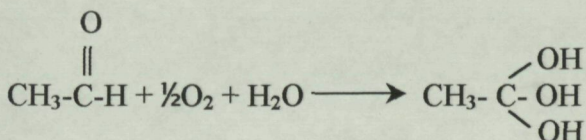
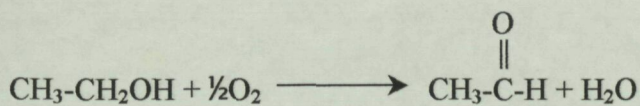
I-1.3. Elaboració del vinagre de vi.

▪ Fermentació acètica.

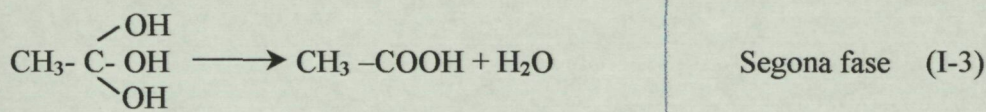
La fermentació acètica duta a terme pels bacteris acètics *Acetobacter aceti* i *Acetobacter pasteurianus* consisteix en la bioxidació de l'etanol en àcid acètic. La reacció global del procés és, segons Mecca *et al.* (1979).



De tota manera, la transformació oxidativa de l'etanol en àcid acètic es realitza en dues fases. La primera consisteix l'oxidació de l'etanol en acetaldehid i la transformació en la seva forma hidratada. La segona fase, també en ambient aeròbic, consisteix en l'oxidació d'aquest en àcid acètic.



Primera fase (I-2)



Els bacteris acètics tenen unes necessitats nutricionals que comprenen, a més d'etanol a concentracions entre 7 i 9 % v/v, la presència en el medi de substàncies nitrogenades (pèptids, aminoàcids, sal d'amoni, nitrats) i sals minerals (calci, ferro, manganès, fosfats). La presència d'àcids minerals, substàncies alcalines i substàncies antisèptiques (SO₂) poden esdevenir tòxiques pel metabolisme d'aquests bacteris. La temperatura del procés pot oscil·lar entre 27 i 33 °C.

A nivell industrial el procés ha sofert diferents transformacions, primerament hi havia una sèrie de mètodes empírics, entre els que trobem el Familiar, el Luxemburguès o Michæelis i el Francès o Orleanense, que tenien en comú l'utilització de cultius en superfície generalment de flora espontània on es realitzava una descarrega contínua de vinagre lligada a l'addició de vi base. En tots els casos l'acetificació es produïa lentament. Amb el desenvolupament de la tecnologia el mètode de cultiu en superfície es va perfeccionar, posteriorment, l'aparició del mètode d'acetificació amb cultiu submergit va incrementar la velocitat i els rendiments d'acetificació. La fabricació de fermentadors en acer inoxidable especial amb control de temperatura i addició d'oxigen va fer que la producció de vinagre s'incrementés i que es pogués garantir un nivell de qualitat homogènia. L'addició d'aire durant el procés ha de ser continuada, ja que per la transformació de 100 grams d'etanol es necessiten entre 1180 i 2360 litres d'aire (Mecca *et al.*, 1979).

▪ Tractaments postfermentatius.

A partir del final de la fermentació acètica hi ha un seguit d'operacions abans d'obtenir un producte acabat. A la Figura I-2 trobem els diferents processos posteriors a la

fermentació acètica del vi, elaborat a partir dels proposats per Carnacini i Gerbi (1992, a i b) i Mecca *et al.* (1979).

L'envelliment o maduració del vinagre és una operació on es dona un temps de repòs al producte, té com a objectiu assolir l'arrodoniment sensorial del vinagre. Es pot realitzar en dipòsits de fusta, d'acer inoxidable o de fibra de vidre. En vinagres de vi negre sol tenir una durada més llarga que en els de vi blanc. Durant aquest procés es produeixen algunes transformacions fisicoquímiques, com la disminució de l'acidesa fixa (formada pels àcids orgànics no volàtils), oxidació dels compostos fenòlics i formació de compostos volàtils secundaris (esterificacions, formació d'èters i formació d'acetats).

La clarificació del vinagre té com a objectiu reduir les substàncies que poden afectar a l'estabilitat del vinagre, afavorint a la formació d'un producte límpid i brillant durant el temps. La clarificació pot ser mecànica, mitjançant l'utilització de centrífugues, o fisicoquímica, amb l'adició dels clarificants usuals en l'enologia (Gerbi *et al.*, 1992). El principal problema d'aquesta última operació és l'excessiva acidesa del medi, que dificulta la precipitació dels floculs formats (Mecca *et al.*, 1979).

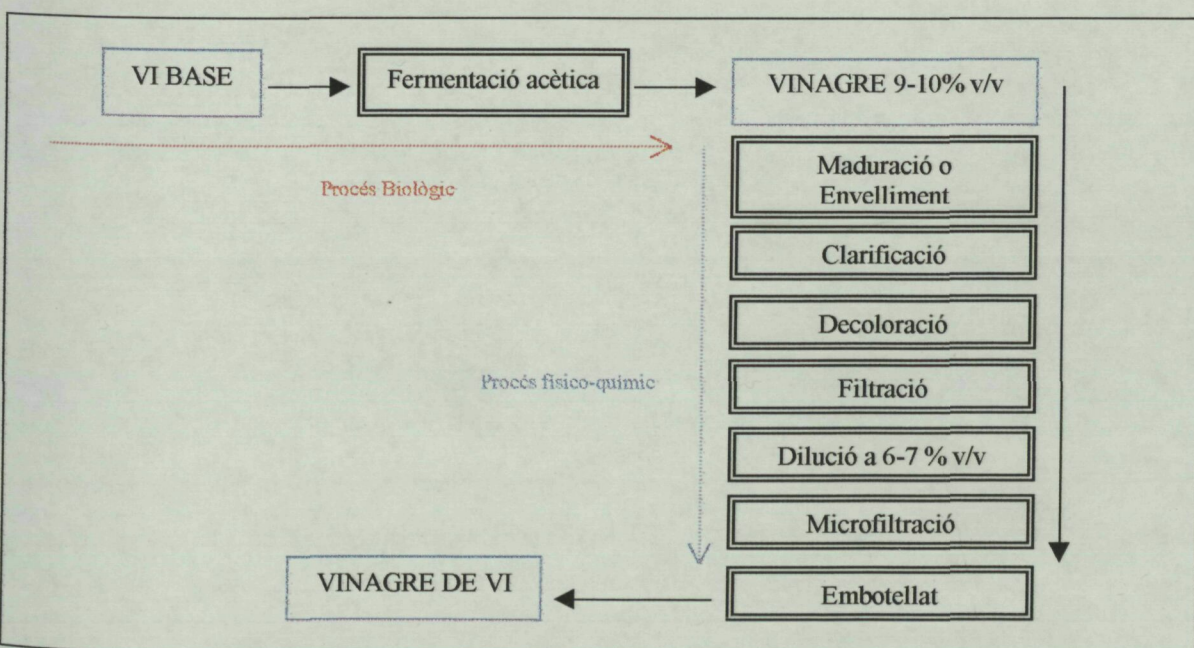


Figura I-2. Diagrama de producció de vinagre de vi per fermentació ràpida o de cultiu submergit.

La decoloració del vinagre és una operació que es realitza en tot tipus de vinagres. Per la importància que té en l'estudi realitzat en aquesta tesi doctoral, es descriurà més acuradament en el punt 1.3.3. d'aquesta Introducció.

La filtració del vinagre té com a objectiu eliminar els diferents col·loides en suspensió que poden suposar un inici d'instabilitat química. Els filtres que s'utilitzen són els usualment emprats en l'àmbit de les indústries de begudes alcohòliques, sucres de fruita i líquids alimentaris. Actualment l'aplicació de filtres tangencials també és una realitat en l'indústria vinagrera.

La dilució del vinagre es realitza amb aigua que tingui uns paràmetres fisicoquímics i biològics òptims per garantir la qualitat del vinagre. Aquesta dilució es realitza en el cas del vinagre que es comercialitza com a producte final de consum, el vinagre utilitzat com a ingredient a l'indústria alimentària i conservera acostuma a tenir un grau acètic (acidesa total, expressada en grams d'àcid acètic en 100 mL de producte) que oscil·la entre un valor de 9 i 10.

La microfiltració del vinagre té com a objectiu garantir l'estabilitat microbiològica del producte allargant la seva vida i evitant l'aparició de malalties que mermen la seva qualitat, com la disminució de l'acidesa total, per *Acetobacter rances* que oxida l'àcid acètic transformant-lo en aigua i diòxid de carboni.

- **La decoloració fisicoquímica del vinagre de vi. Carbó activat.**

Mecca *et al.* (1979) defineixen la decoloració del vinagre com el procés on s'obté la reducció parcial o total de les substàncies colorants i dels tanins presents en el vinagre mitjançant l'utilització del carbó enològic. Aquest procés està descrit com una operació discontinua, és a dir, la seva metodologia implica el desenvolupament d'unes etapes secundàries per la seva realització que condicionen un temps més llarg de procés i una

difficultat afegida per manca d'homogeneïtat en el producte final. A la Figura I-3 queden descrites les etapes del procés de decoloració a l'indústria del vinagre. A més s'ha de considerar que una pràctica comuna d'aquesta indústria consisteix en la decoloració d'una fracció de vinagre que posteriorment es mescla amb una fracció no decolorada per obtenir un color final més homogeni, Achaerandio *et al.* (1999).

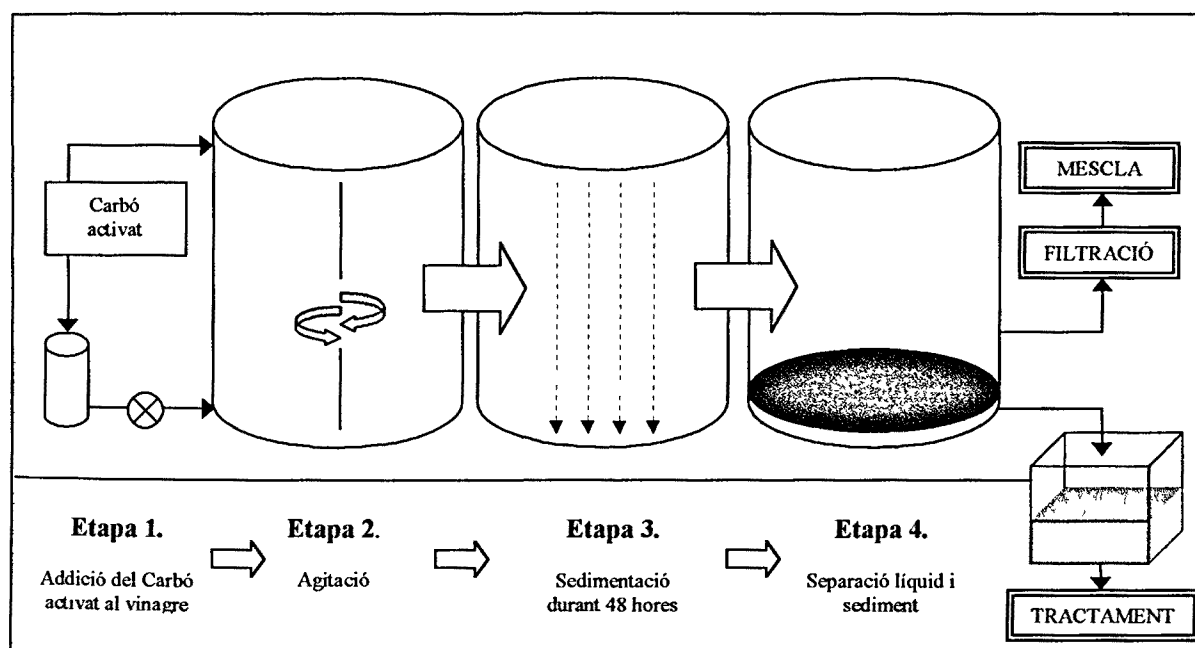


Figura I-3. Procés de decoloració del vinagre amb carbó activat. Sistema discontinu.

Les dosis de carbó activat que s'afegeixen al vinagre oscil·len entre 10 i 20 g/L, pel que la decoloració esdevé una operació que representa un cost afegit important al producte final. A més, la producció en cada procés de decoloració de residus de carbó i la necessitat de tractar-los abans de la seva eliminació, compliquen i encareixen el procediment. Com a resposta a la problemàtica, Escolar *et al.* (1995) van proposar un mètode en els vinagres de Jerez amb l'objectiu de determinar el tipus i la dosis adequada de carbó activat per assolir un color prefixat. La relació entre l'eliminació de color i tipus i dosis de carbó es va establir mitjançant correlacions de tipus Freundlich en les isoterms d'adsorció obtingudes. De tota manera, el model es va realitzar a escala laboratori, pel que la seva repetitivitat a una escala

més gran queda qüestionada, a més, a l'establir el model amb un tipus de vinagre provinent d'un vi de característiques particulars (*vino fino*, d'elevada graduació alcohòlica amb components secundaris propis) i obtingut mitjançant un procés d'acetificació lenta, queda pendent confirmar la seva validesa amb vinagre obtingut a partir de vins tranquils estàndards i mètodes d'acetificació ràpida.

L'ús del carbó com a additiu coadjuvant està regulat per la normativa espanyola segons el *Real Decreto 2070/1993 Capitulo II*. El carbó decolorant que s'utilitza en enologia i en altres indústries alimentàries té exclusivament origen vegetal, prové de matèries primeres com les fustes, closques de coco, serradures de fusta o melasses. Tradicionalment s'utilitza el carbó vegetal activat en pols.

El carbó vegetal activat s'obté a partir de les diferents matèries primeres mitjançant un procés que té dues fases (Cooney, 1999). La primera fase o piròlisi consisteix en l'escalfament del material original cap a temperatures que oscil·len entre 600 i 900 °C en absència d'aire. Amb això el material es carbonitza formant-se un gran nombre de porus al seu interior. De vegades s'afegeixen clorurs metàl·lics per afavorir la formació de porus petits durant la carbonització. Les característiques bàsiques d'un carbó s'estableixen durant la piròlisi. La segona fase o activació consisteix en l'oxidació del carbó. Es realitza per complementar l'etapa anterior. L'oxidació es realitza emprant vapor, aire, CO₂ i d'altres gasos. La temperatura del procés es troba entre 600 i 900 °C. Durant aquest pas el gas oxidant corroeix les superfícies interiors del carbó desenvolupant una fina i extensiva xarxa de porus. També es dona la transformació dels àtoms que es troben a la superfície cap a formes d'òxid que poden tenir capacitats d'adsorció específica. Els diferents canvis que succeeixen ho fan en funció del temps d'aplicació del tractament. L'efecte primari del temps està en la mida de porus que desenvolupa. Mentre avança el temps es van generant més porus, pel que l'àrea de superfície interna s'incrementa uniformement. De tota manera amb temps llargs de tractament

els porus adjacents es degraden formant-se porus cada vegada més grans. Com a conseqüència, a major temps de tractament, es podran adsorbir molècules més grans.

Les propietats d'un carbó vegetal activat venen determinades per les seves propietats físiques. Aquestes són la densitat aparent o *bulk density*, la densitat de partícula, la distribució de partícula, el contingut en cendres, la força del carbó (capacitat per resistir l'abradió química), el volum de porus, la distribució de mida dels porus i l'àrea superficial.

L'acció del carbó activat com a adsorbent es basa en l'adhesió de la substància a adsorbir a la superfície activa, i la posterior adsorció a l'estructura porosa del carbó, que es comporta com una esponja, ja que atrau el fluid per capil·laritat i cohesió, (Mecca *et al.*, 1979).

I-2. Tecnologia de l'adsorció. Intercanvi iònic.

I-2.1. Descripció de la teoria i de la tècnica.

▪ Teoria de l'adsorció i de l'intercanvi iònic.

L'adsorció és un procés de separació en el que determinats components d'una fase gas o líquida es transfereixen a la superfície d'un adsorbent sòlid. La separació es dona degut a diferències de pes, forma o polaritat, fent que determinades molècules queden retingudes més fortament que d'altres per causa d'algun d'aquests factors (Ruthven, 1984 i Suzuki, 1990). Entre els diferents materials adsorbents trobem, el carbó activat, les zeolites naturals i sintètiques, les argiles, el silicagel, l'alúmina activada, alguns polímers sintètics i les resines orgàniques d'intercanvi iònic (Coulson i Richardson, 1984). L'intercanvi iònic és un dels diferents mecanismes que poden actuar durant l'adsorció.

L'intercanvi iònic és un fenomen universalment repartit en la natura. Encara que va ser utilitzat des de temps antics en l'eliminació de sal de l'aigua del mar, no va ser explicat fins al final del segle XIX. Els químics Thompson i Holmes van proposar, sobre les terres conreades,

l'intercanvi estequiomètric entre el calci i l'amoni dels alumino-silicats del sòl, als que van anomenar intercanviadors de cations. Les primeres resines orgàniques intercanviadores d'ions van ser sintetitzades a 1936 per Adams i Holmes, aquestes tenien propietats superiors als intercanviadors naturals, (Ionescu, 1968).

Es pot definir l'intercanvi d'ions com l'eliminació selectiva d'una única o d'un grup d'espècies carregades d'una fase líquida seguida per una transferència a una segona fase líquida, en aquest cas, un material sòlid intercanviador d'ions. Això implica un procés d'adsorció – transferència d'un o diferents soluts específics d'una solució d'entrada a un intercanviador sòlid d'ions (Grandison, 1994). El mecanisme d'adsorció és principalment electrostàtic, implica l'intercanvi de càrregues entre solut i intercanviador d'ions. De tota manera, des d'un punt de vista cinètic es poden considerar tres etapes en qualsevol procés d'adsorció, transferència externa, difusió conjunta amb el sòlid i la mateixa adsorció (Ibarz *et al.*, 1998). De forma general, la transferència externa és el pas que controla la totalitat del procés, però, d'acord amb Johnson *et al.* (1989), quan s'adsorbeixen molècules grans, és la difusió de les molècules d'adsorbat cap als porus del sòlid adsorbent el que pot condicionar la totalitat del procés. En aquests casos, Grandison (1994) proposa que la densitat de càrrega de la molècula pot ésser més important que la càrrega global, considerant la selectivitat relativa. Com en els processos de separació, l'eficiència d'adsorció és un atribut complex que depèn de la cinètica i les propietats de l'equilibri del sistema adsorbat/adsorbent.

Els intercanviadors de cations sintètics són productes macromoleculars sòlids insolubles en l'aigua i en solvents orgànics o en líquids no miscibles amb l'aigua. De forma general, la seva estructura conté grups iònics com cations – o anions – susceptibles d'ésser intercanviats, de manera reversible i estequiomètrica, amb els ions del mateix signe de solucions electrolítiques amb les que entren en contacte. Hi ha dues classes bàsiques d'intercanviadors d'ions, els intercanviadors de cations i els intercanviadors d'anions. Els

intercanviadors de cations tenen lligat a la seva part fixa carregues negatives, com grups hidrogensulfits ($-\text{SO}_3\text{H}^+$), grups dihidrogenfosfats ($-\text{PO}_3^{2-}(\text{H}^+)_2$), i grups carboxils ($-\text{COOH}$) que són capaços de retenir cations. Els intercanviadors d'anions tenen lligats a la seva part fixa càrregues positives, com amines i imines (com amines quaternàries o grups dietilamina), i són capaços de retenir anions.

La figura I-4 mostra un intercanviador d'anions general^{I-4}, és a dir, que conté lligades càrregues positives. Per mantenir la neutralitat elèctrica, aquests ions fixats han de ser equilibrats per un nombre igual d'ions mòbils de la càrrega contrària (anions), els quals s'uneixen per forces electrostàtiques. Aquests ions mòbils poden entrar i sortir de la xarxa porosa molecular de la matèria sòlida i poden ser intercanviats estequiomètricament (com s'havia comentat abans) amb altres ions de la mateixa càrrega i s'anomenen cuterions.

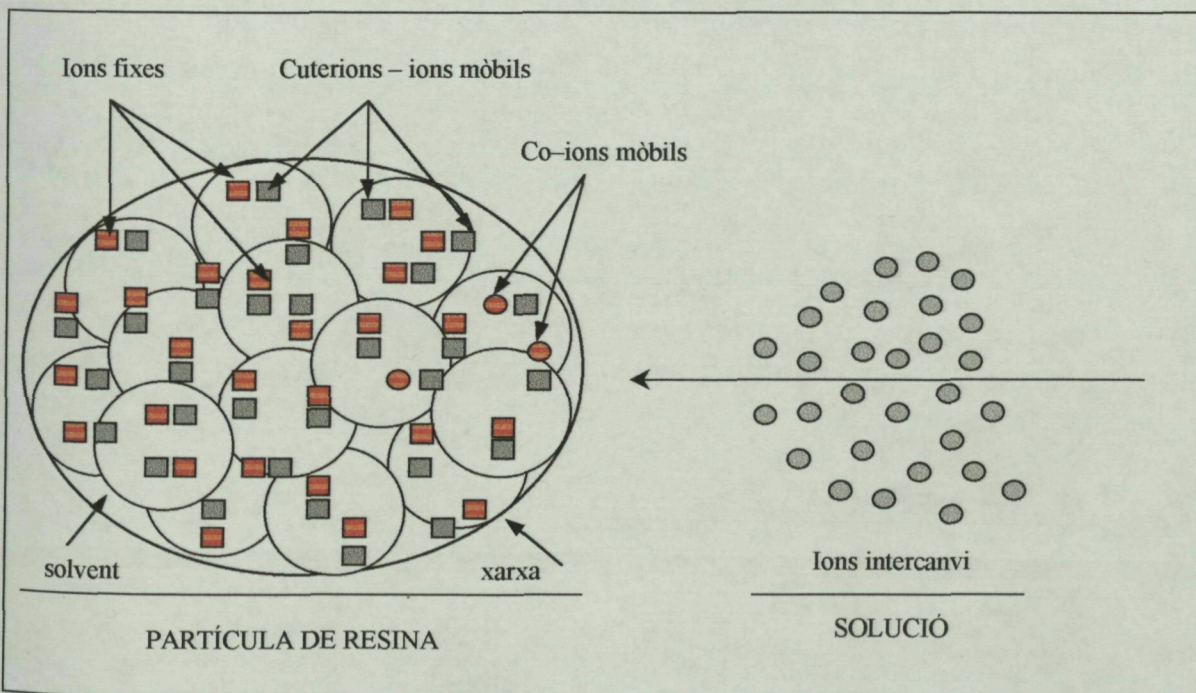


Figura I-4. Diagrama d'una partícula de resina d'intercanvi iònic^{I-4}.

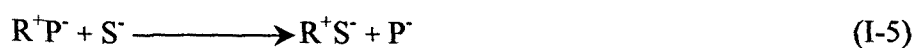
^{I-4} Adaptat de Grandison (1994)

Com que la distribució d'ions entre la fase interna de l'intercanviador d'ions i la fase externa està determinada per l'equilibri de Donnan, una certa proporció d'ions (co-ions) – ions mòbils que tenen el mateix signe que els ions fixes – restaran presents a la fase interna de vegades. Quan un intercanviador d'ions contacta amb una solució on s'ha produït la dissociació electrolítica de les sals, l'equilibri entre les dues fases es dona ràpidament. L'aigua entra i surt de la fase interna de la resina pel que s'assoleix el balanç osmòtic. Els cuterions també es mouen endins i fora entre les fases en una base equivalent. Si hi ha dos o més espècies de cuterions en la solució, aquests es distribueixen entre les fases depenen de la proporció dels diferents ions presents i la selectivitat relativa de l'intercanviador pels diferents ions. La base de la separació per intercanvi iònic es troba en la distribució diferencial dels diferents cuterions. La selectivitat relativa per les diferents espècies iòniques depèn d'un seguit de factors. Els principals factors són la càrrega global de l'ió i la seva massa molecular o iònica, de tota manera, la selectivitat també està relacionada amb el grau d'hidratació, efectes estèrics i condicions del medi, com el pH i el contingut de sals.

En el mecanisme complert d'adsorció de la resina (com exemple un intercanviador aniònic), que es presenta a l'expressió química I-4, una molècula carregada de forma negativa (P^-) és atreta cap a un lloc carregat en l'intercanviador d'ions (R^+) desplaçant un cuterion (X^-).



En la fase de desorció l'anió es desplaça de l'intercanviador degut a un anió de sal competidor (S^-), i així és eluit.



▪ Aplicació tècnica de l'intercanvi iònic.

Com ja havíem comentat, la majoria de les resines intercanviadores comercials estan basats en xarxes de polímers orgànics, polistirè, dextrans, i altres. També podem trobar

materials inorgànics com la sílica porosa, que és més rígid i incompressible. El principal avantatge que tenen sobre altres intercanviadors d'ions naturals, és la possibilitat d'ésser empacats dins d'una columna, i així fer passar per l'interior d'aquesta la solució a tractar. El material de suport no determina directament la distribució iònica entre les dues fases és, però, el factor que té més pes en la determinació de l'estabilitat física i química de l'intercanviador. A partir d'aquest paràmetre es determinen els factors que influiran en el disseny de l'equip. Aquests són la capacitat (quantitat d'ions de la solució que pot adsorbir un litre de resina d'intercanvi iònic), flux a través de la columna, la relació de difusió dels cations dins i fora de la matriu, el grau d'inflament i la durada del material.

Com que l'adsorció és un efecte de superfície, la superfície practicable de la partícula d'adsorbent és un paràmetre clau. Pel procés industrial, la relació entre la superfície màxima i el volum de partícula hauria de ser emprada per minimitzar la mida de la instal·lació i la dilució del producte. La resina d'intercanvi iònic es col·loca, com ja em assenyalat, en columnes empacades, el que implica que la grandària de les partícules afectarà a les relacions de transferència de massa i a la pèrdua de pressió. Les partícules poroses de la resina s'utilitzen per incrementar la superfície, de tota manera, la superfície ha de ser també accessible a les molècules del solut. En el disseny s'ha d'arribar a un equilibri entre la superfície i la pèrdua de pressió per assolir els millors resultats d'adsorció, sense incrementar excessivament la pressió del sistema. Els materials amb una elevada superfície, per la presència de petits porus, tindran un ús limitat ja que gran part de la seva superfície serà inaccessible fins i tot a les molècules petites del solut.

La majoria de les resines d'intercanvi comercialitzats tenen capacitats en el rang de 1 a 100 equivalents d'ions intercanviables per quilogram de material sec. La vida d'operació d'una resina està limitada pel bloqueig i l'embrutament, és a dir, adsorció no específica sobre la superfície o sobre els porus que redueix la seva capacitat. La possibilitat d'un

intercanviador d'ions en bloquejar-se embrutar-se amb un component particular, pot excloure el seu ús per adsorbir un tipus de molècula pel que tingui capacitat i especificitat. Per exemple, la presència de nivells significants de lípids en una solució pot bloquejar alguns intercanviadors per la separació de proteïnes.

Els equips emprats en l'intercanvi d'ions estan dissenyats seguint tres sistemes bàsics, el sistema en co-corrent, el sistema en contracorrent i el sistema de llit fluiditzat. La figura I-5 representa a nivell esquemàtic els diferents sistemes^{I-5}.

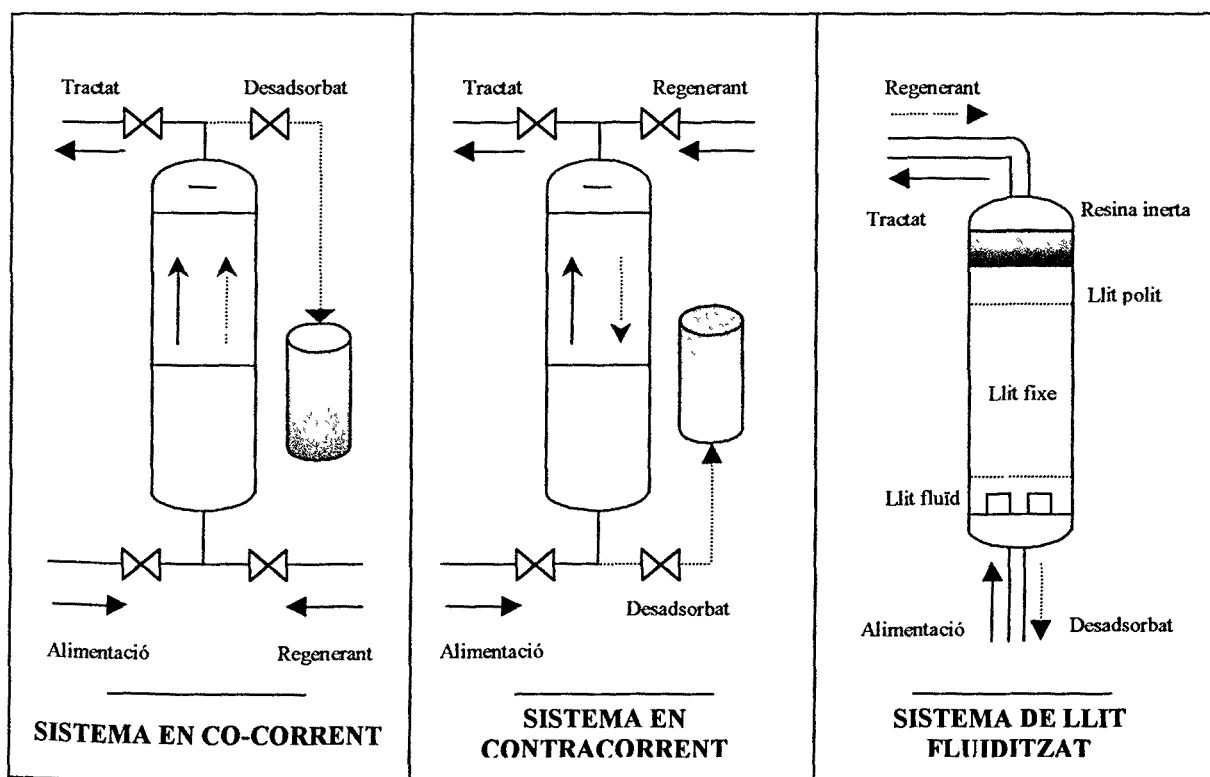


Figura I-5. Diagrama dels diferents dissenys d'equips d'intercanvi iònic^{I-5}.

En el procés en co-corrent (*co-current process*) la solució a tractar i la solució regenerant passen a través de l'unitat en la mateixa direcció. En el procés en contracorrent (*counter-current process*) la solució regenerant passa a través de l'unitat en la direcció contrària a la solució a tractar. L'avantatge és la reducció de consum de productes regenerants

^{I-5} Adaptat de Bayer OC 20810 (1997)

en un 50 %. El sistema de llit fluïditzat és una millora del sistema en contracorrent simple. Comprèn una saturació del sistema en direcció amunt (*upflow*) i una regeneració en direcció avall (*downflow*). El sistema es complementa amb la col·locació d'uns plats a l'extrem superior i inferior. Aquests plats mantenen la resina a la seva posició i asseguren la bona distribució de la solució en el llit de la resina, evitant la formació de canals preferencials en el llit que perjudiquen al procés. La resina inerta col·locada en el plat superior prevé que les obertures de l'equip no s'obturin amb partícules fines de resina o impureses. En l'intercanvi iònic es donen dos processos principals de tractament, la purificació i l'eliminació. El procés de purificació implica una adsorció dels components en una resina i una posterior recuperació del producte durant la regeneració. En el d'eliminació, les impureses queden fixades en la resina i es recupera la solució tractada, la regeneració té l'objectiu de reactivar la resina.

I-2.2. Aplicació en la indústria alimentària. Introducció en l'enologia.

Les resines d'intercanvi d'ions són utilitzades dins de diferents processos industrials en operacions de separació, recuperació, concentració i purificació a les indústries químiques, farmacèutiques, metal·lúrgiques i alimentàries. La gran varietat de resines – quelatites, amfòteres, amb grau de selectivitat, intercanviadores d'ions líquids, en membranes – permet l'aplicació d'aquesta tècnica on el medi té condicions difícils, separació d'isòtops, catàlisis, hidrometal·lúrgia. Els intercanviadors d'ions es comencen a aplicar en l'indústria alimentària per les seves múltiples possibilitats que presenten davant de processos de purificació, estabilització química i biològica, recuperació de diferents subproductes i residus, simplificant tecnològicament els anteriors processos. (Ionescu, 1968). Actualment, segons Grandison (1994), les principals indústries on l'intercanvi iònic s'utilitza són la sucrera, la làctica, la de purificació d'aigua i la d'aïllament d'enzims. Grandison (1994) també proposa les principals funcions de l'intercanvi iònic. Aquestes són l'eliminació de components petits – eliminació de

cendres i decoloració – enriquiment de fraccions – recuperació de proteïnes de la sang i del sèrum de llet – i l'aïllament de compostos –producció d'enzims purificats. A la taula I-3 queden presentades els principals tractaments aplicats en l'indústria alimentària amb l'ús de les resines d'intercanvi. L'aplicació de la tècnica en l'enologia es desenvoluparà després.

Taula I-3. Tractaments aplicats a l'indústria alimentària mitjançant resines d'intercanvi.

AIGUA	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminació de la duresa² • Desmineralització^{1,2} 	Amb aquest dos tractaments s'obté aigua purificada, tant per emprar-la com ingredient d'altres aliments, com per utilitzar-la per la neteja de les instal·lacions.
¹ Grandison (1994) ² Bayer (1997, a)	Exemple de resina combinada (aniònica i catiònica) pel tractament d'aigua.	$2 R-H^+ + Ca^{2+} \longrightarrow (R)_2Ca + H_2SO_4$ $2 R-OH + H_2SO_4 \longrightarrow (R)_2SO_4 + H_2O$
LICORS DE SUCRE	<ul style="list-style-type: none"> • Decolorització^{1,2,3,4} • Eliminació de cendres^{1,3} 	Eliminació de melanoides de sucres de remolatxa, de canya i derivats del midó. Evita cristallitzacions incorrectes del sucre i s'afavoreix la seva purificació.
¹ Grandison (1994) ² Bento (1990) ³ Lin i Hsieh (1991) ⁴ Alimentech (1998)		
SÈRUM DE LLET I FORMATGE FRESC	<ul style="list-style-type: none"> • Purificació de proteïnes¹ • Desmineralització^{1,2} 	Procés Bridel, per producció de caseïna Eliminació d'un 90 % de les sals (Na, K, Ca, mg, Cl, HPO ₄), citrat i lactat per a utilitzar-ho com a ingredient de formulacions infantils. També en geladeria, confiteria, rebosteria.
¹ Grandison (1994) ² Alimentech (1998)		
FRUCTOSA	<ul style="list-style-type: none"> • Purificació a partir de midó¹ 	Per utilitzar-la en aliments dietètics
¹ Grandison (1994)		
SUCS DE FRUITA	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminació de compostos amargants en cítrics^{1,2,3,4,5} • Desadificació^{1,3,4,5} • Decoloració^{3,4,5} 	Extracció de naringina i limonina amb el que s'incrementen els rendiments de producció de suc.
¹ Grandison (1994) ² Grohmann <i>et al.</i> (1999) ³ Alimentech (1998) ⁴ Lyndon (1996) ⁵ Lenggenhager i Lyndon (1997)		
LLET	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminació de lactosa¹ 	Eliminació d'un 90 % en la llet desnatada.
¹ Grandison (1994)		
EDULCORANTS	<ul style="list-style-type: none"> • Purificació de la Fenilalanina¹ 	A partir de medis de fermentació
¹ Grandison (1994)		

L'aplicació de la tecnologia de l'intercanvi iònic mitjançant resines en l'indústria enològica mereix un apartat especial. Tot i el desenvolupament de la tecnologia a països productors moderns (Estats Units, Austràlia, Sud-Amèrica, Europa de l'Est i Japó), la prohibició del seu ús en les legislacions dels països productors tradicionals (membres de la Unió Europea) ha demorat la seva aplicació i estudi en aquests països. S'ha d'assenyalar, però, la contradicció del consum autoritzat en la UE de vins tractats per aquest mètode, procedents de països externs. Actualment només estan autoritzades per l'elaboració de licors de sucre a partir de suc de raïm, és a dir, most concentrat rectificat (*Reglamento (CEE) núm. 1493/1999*).

Cap als anys 70, la tecnologia de les resines d'intercanvi iònic ja s'havia estudiat i aplicat en el vi (Ionescu, 1968 i 1969; Ratushnyi, 1968; Arjun, 1968; Peterson i Fujii, 1969; Kagami, 1971). Les primeres temptatives per tractar el vi amb aquest mètode tenien com a objectiu actuar sobre la precipitació dels bitartrats de potassi i magnesi, la formació de les precipitacions metàl·liques degudes a l'excés de ferro i coure, les precipitacions col·loïdals degudes a les proteïnes i l'enfosquiment i precipitació de matèries colorants i tanins. La taula I-4 presenta els treballs realitzats durant aquests anys.

L'entrada a l'O. I. V. (*Office International de la Vigne et du Vin*), cap als anys 80, dels nous països productors va obrir el debat de l'utilització de les resines d'intercanvi en l'enologia. Recordem que d'altres intercanviadors naturals com la bentonita i el carbó en pols activat s'utilitzaven de forma usual. A mitjans dels anys vuitanta va continuar la recerca en el camp d'aplicació de les resines. Rankine (1985) va publicar un recull de mètodes utilitzats a Austràlia per evitar les precipitacions tartàriques mitjançant diferents resines d'intercanvi.

Taula I-4. Estudis realitzats en l'aplicació de l'intercanvi iònic en Enologia durant els anys setanta i inicis dels vuitanta.

- | | |
|---------------------------------|---|
| Estabilització tartàrica | <ul style="list-style-type: none">▪ Hashizume (1969/1970) compara diferents mètodes d'estabilització tartàrica. Recomanava l'aplicació d'intercanvi iònic restituint Ca i K per Na i Mg.▪ Watanabe <i>et al.</i> (1973) avaluen l'aplicació d'un tractament d'intercanvi iònic amb <i>Amberlite IR-122</i> a un vi blanc. La majoria de cations presents en el vi tenen afinitat per la resina (Ca>Mg>K>Fe=Cu). L'eliminació de K és suficient per evitar precipitacions posteriors i més efectiu que la refrigeració.▪ Clutton (1974) revisa els diferents mètodes aplicats a França per evitar les precipitacions tartàriques. Proposa la tècnica de l'intercanvi catiònic en forma sòdica per tractar vins de taula ja que l'addició de cristalls inhibidors no és tant efectiva. Finalitza, però, recomanant la refrigeració per evitar les pressions legals.▪ Wucherpfenning <i>et al.</i> (1976) avalua els canvis que es produeixen en els vins tractats pels diferents mètodes d'estabilització tartàrica (addició d'àcid metatartàric, refredament, addició de sals de calci, intercanvi iònic, electrodiàlisi i osmosi inversa). Tots els tractaments varien la qualitat del vi. Es van calcular els índexs proposats per Rebelein per conèixer si un vi està adulterat, la refrigeració va donar resultats positius (fals positiu) mentre que els altres complien els valors prefixats. Es recomanava l'intercanvi iònic i els processos de membrana.▪ Kovac <i>et al.</i> (1978) avaluen un mètode per eliminar K, Mg i Ca mitjançant resines d'intercanvi catiònic (<i>Zerolit 225</i>) en vi blanc. L'eliminació de calci i magnesi era total i la concentració de potassi romanent era de 150 mg/L que és estable a baixa temperatura. No es va modificar el color i gust de les mostres.▪ Postel <i>et al.</i> (1980) van realitzar estudis d'estabilització tartàrica per vi blanc base d'escumosos mitjançant una resina d'intercanvi catiònic fortament àcida (<i>Lewaiti S 100 LF</i>). L'etanol, glicerol i el contingut en sucres no quedaven afectats pel tractament. Si el tractament era intensiu, es reduïa l'extracte sec, el contingut en cendres i l'alcalinitat d'aquestes. El tractament que feia que el vi fos estable només produïa un petit increment en l'acidesa total, amb un decrement del pH de 0,09.▪ Postel <i>et al.</i> (1982) van avaluar l'efecte de l'estabilització tartàrica mitjançant resines d'intercanvi catiònic davant de les diferents fraccions de nitrogen del vi. La reducció de la concentració dels aminoàcids bàsics era proporcional a la davallada de potassi. Les altres fraccions de nitrogen del vi no es veien afectades. |
| Correcció de l'acidesa | <ul style="list-style-type: none">▪ Andrev (1971) estudia l'aplicació de resina d'intercanvi catiònic enfront de l'addició de carbonat de calci. Conclou que l'intercanvi té millors perspectives.▪ Watanabe <i>et al.</i> (1971) estudien l'eliminació de l'àcid salicílic amb dues resines d'intercanvi aniòniques (<i>Amberlite IRA-93</i> i <i>IRA 900</i>) amb forma sulfit, tartrat, lactat i citrat en vins blancs i negres. L'eliminació de l'àcid salicílic es confirma en un 90 % en el cas del vi blanc i amb la forma lactat de la <i>IRA-93</i>. També s'aconsegueix cert nivell de decoloració, especialment en el blanc, amb la forma sulfit d'ambdues resines.▪ Castino (1974) compara una sèrie de tècniques amb resines d'intercanvi de forma carbonada per desacidificar vi. Compara quatre resines comercials (<i>Kastell A 300</i>, <i>Kastell A 500</i>, <i>Amberlite IRA 400</i> i <i>Dowex 1 X8</i>) i l'addició de carbonat de potassi. Les resines tenen pràcticament la mateixa capacitat de desacidificació, també es redueix el contingut de SO₂, sulfats, fosfats, àcid succínic, àcid làctic, àcid màlic i àcid tartàric. Els vins tractats amb carbonat de potassi tenen menor aroma que els tractats per intercanvi. |

-
- Mattick (1983) proposa un mètode combinant l'aplicació de resines d'intercanvi (desacidificació) i l'addició d'hidrogen carbonat de potassi (correcció de pH) per ajustar els dos paràmetres comentats. Estableix un model per calcular la metodologia del tractament basant-se en la capacitat tampó del vi i l'estequiometria del fenomen de neutralització àcid-base. Conclou proposant el mètode per l'utilització comercial.
-
- Eliminació de metalls**
- Nilov i Ogorodnik (1972) mesuren la capacitat del fosfat de cel·lulosa de forma sòdica i protons per eliminar metalls pesants del vi. La primera forma s'aconsella per vins d'elevat contingut d'acidesa mentre que la de protons per vins menys àcids. Les característiques organolèptiques no sofreixen cap efecte.
 - Romano (1972) presenta els resultats que s'obtenen de l'eliminació de ferro de vins de la regió de *Mendoza* i *San Juan* de l'Argentina mitjançant la resina *Ionac ICW*. La concentració de ferro es redueix si s'utilitza la tècnica de forma controlada, sense modificar el pH, acidesa total, grau alcohòlic i contingut en sucre del vi.
 - Hodejeu *et al.* (1972) verifiquen un mètode per eliminar els metalls (coure i ferro), aromes reduïts i diòxid de sofre de destil·lats de vi per la producció d'aiguardent mitjançant la combinació de resines aniòniques i catióniques.
 - Ogorodnik i Balkuli (1974) valoren l'utilització d'un ester fosfòric de cel·lulosa per eliminar l'excés de ferro a nivell de planta pilot. Es compara l'evolució de la qualitat del vi durant i després del procés. Es conclou confirmant l'increment de la qualitat per la que s'elimina la formació de precipitats i enterboliments.
 - Khrameeva i Krivenko (1981) avaluen l'adsorció de cations metàl·lics en vins de postres amb cel·lulosa fosforilada. El material té més afinitat pels cations de calci, magnesi i potassi que pel ferro.
 - Savrikov *et al.* (1984) analitzen l'adsorció del ferro en un intercanviador catiónic tèxtil (*KTM-01*) de solucions model de vi. A partir dels resultats de l'equilibri obtingut es proposa per tractar el vi mitjançant columnes d'adsorció.
-
- Elaboració de subproductes**
- Kovalevskii *et al.* (1980) van estudiar un mètode per la producció de tartrat de calci a partir de vinasses mitjançant els intercanviadors iònics *AN-2FN* i *EDE-10P*.
 - Pompei (1982 i 1985) va recomanar l'utilització de resines d'intercanvi per l'eliminació de compostos no glucòsids en l'elaboració de sucre de raïm, most concentrat rectificat.
-
- Altres aplicacions**
- Amano *et al.* (1970) apliquen un tractament en *batch* amb diferents resines sintètiques (*Nylon 6* en pols, Clorur de polivinil en pols, *Duolite S-30* i *Asmit 173-N*) per la decoloració de vi negre i blanc. Els valors màxims es van obtenir amb *Nylon 6* en un 39,5 % per vins negres i 22,7 % en vins blancs oxidats. El pH del vi va augmentar una dècima després del tractament.
 - Nilov *et al.* (1971) estudien la tècnica d'eliminació d'olor a *ratoll* del vi amb un intercanviador iònic format per fosfat àcid de cel·lulosa en forma protònica. L'eliminació s'aconsegueix, fent-ho també de metalls pesats i de l'acidesa total.
-

Bonordem *et al.* (1986) proposen l'utilització d'un procés d'intercanvi amb el conjunt format per la resina aniònica *Amberlite IR-45* i la resina catiònica *Amberlite IR-120 H⁺* per reduir alts valors de pH i acideses totals elevades. Kern i Wucherpfennig (1991) proposen una tècnica de substitució al tractament amb ferrocianur mitjançant l'ús de resines d'intercanvi de forma quelat (*Lewatit TP 207*). Caputi (1992) va introduir en l'O.I.V diferents treballs que estudiaven l'ús racional de l'intercanvi d'ions en l'estabilització dels vins. Als Estats Units, d'on provenia, s'utilitzava, principalment, l'intercanvi d'ions d'hidrogen per l'estabilització de bitartrat de potassi dels vins, tot i que hi havia d'altres resines autoritzades per a altres usos. Mourgues (1993) estudia les tres classes de resina que es poden aplicar en l'estabilització tartàrica, les resines catiòniques sota forma d'hidrogen, les resines catiòniques sota forma sòdica i les resines catiòniques de forma magnèsica. La metodologia comprèn un pretractament pel fred i el tractament d'una part de la totalitat del vi a estabilitzar amb una posterior mescla d'ambdós. Escudier (1993) inclou l'aplicació de les resines com a tècnica separativa en l'elaboració de nous productes produïts a partir de la vinya.

Actualment la recerca de l'aplicació de l'intercanvi iònic en enologia engloba altres opcions. Gump *et al.* (1999) i Sarmiento *et al.* (1999 i 2000) proposen l'aplicació de les resines en l'adsorció selectiva de les proteïnes inestables del vi.

Com a conclusió a la síntesi de l'estudi en l'aplicació de la tecnologia d'intercanvi iònic en l'enologia, cal remarcar que la tecnologia s'aplica en processos industrials, com reflexa que fins avui dia s'hagin registrat nou patents que utilitzen aquesta tècnica per tractar el vi des de diferents objectius d'aplicació. Peterson i Fujii (1969) proposaren una tècnica per tractat vi licorós amb una sèrie de resines d'intercanvi formada per una aniònica dèbil seguida d'una catiònica amb caràcter àcid que millorava les característiques aromàtiques, gustatives i de color. Nilov *et al.* (1970) van establir un procediment que eliminava l'excés d'ions metàl·lics mitjançant un intercanviador format per fosfat àcid de cel·lulosa, incrementant el

gust del vi. Legenchenko *et al.* (1971) registraren un mètode per eliminar cations metàl·lics del vi. Reduïen calci, magnesi, ferro i, mitjançant la solució de regeneració, els recuperaven per a altres usos. Filippov *et al.* (1978) proposaren un mètode per estabilitzar el vi evitant la formació de tartrats que consistia en l'addició d'àcid pèctic i l'utilització de resines d'intercanviadors d'ions. Gogel (1979) també va registrar un procés per estabilitzar el vi davant de les precipitacions tartàriques. En aquest cas la metodologia es basava en tractar una part del vi amb una resina aniònica bàsica dèbil i una segona part amb una resina catiònica fortament àcida. La mescla de les dues parts dona un vi estable on s'incrementa la seva aroma. Mattick i Gogel (1980) establiren un mètode per reduir l'elevada acidesa total causada per l'àcid màlic. Una part del vi passava per una resina d'intercanvi catiònic de forma H^+ , després passava per una resina d'intercanvi aniònic de tipus amina, no porosa i dèbilment bàsica. El vi tractat es mesclava amb la part no tractada i el resultat era un vi amb un valor d'acidesa correcta. Brown *et al.* (1988) van establir un mètode per reduir la matèria colorant del vi. El mètode implicava el pas del vi per una resina d'intercanvi aniònic macroporosa fortament bàsica de forma hidroxílica (OH^-), el canvi de pH provocat per aquesta resina es corregia passant el vi tractat per una resina catiònica fortament àcida de forma de protons (H^+). L'única patent europea va ser la proposada per Shrikhande i Alioto (1988) que aplicava un mètode d'intercanvi iònic per l'obtenció de productes secundaris aromàtics del vi per la producció de *coolers* i d'altres begudes aromàtiques. L'última patent registrada data de començaments dels anys noranta on Brown (1991) registrava un procés on aplicava un tractament amb una resina aniònica bàsica seguida d'una resina catiònica àcida. El vi que s'obtenia tenia un contingut de sulfits inferior a 10 mg/L.

Part II.

MATERIALS I MÈTODES

II-1. Materials utilitzats en l'experimentació.

II-1.1. Materials d'adsorció. Resines d'intercanvi i Carbó activat en pols.

Les resines d'intercanvi utilitzades durant l'experimentació van ser subministrades per Bayer AG, *Divisió de productos orgánicos*. El Carbó activat en pols va ser subministrat per Quimivita S. A. i era l'utilitzat a l'indústria de vinagre col·laboradora.

Les resines d'intercanvi van ser seleccionades dins del grup de resines orgàniques Lewatit® de Bayer. La majoria d'aquestes s'utilitza en el tractament d'aigua i altres usos relacionats amb l'indústria alimentària. L'elecció de les resines, després presentades, incloïa resines utilitzades en l'indústria sucra com a decolorant i resines utilitzades en el tractament d'aigües, ja que aquestes tenien, a nivell de propietats, l'adsorció de diferents components colorants. Les resines Lewatit seleccionades eren Lewatit VP OC 1074, Lewatit S 6328 A i Lewatit VP OC 1066.

▪ Lewatit VP OC 1074.

Aquesta resina pertany al grup d'intercanviadors d'anions macroporosos fortament bàsics de tipus I, amb la base d'una poliacrilamida. És de forma esfèrica i té una especial distribució granulomètrica adaptada a l'aplicació dels processos *Schwebebett* (llit fluiditzat simple) i *Schwebebett* múltiple. Per la seva estabilitat mecànica, la seva estabilitat química i la càrrega osmòtica en forma de clorur s'utilitza en la decoloració sucres de canya de sucre i dissolucions de productes orgànics com de glicerina i d'aminoàcids. La seva estructura macroporosa i l'harmonització de la matriu afavoreix la cinètica d'adsorció/desorció. Deixa eluir fàcilment les substàncies adsorbides hidròfiles, molècules orgàniques d'alt pes molecular amb caràcter aniònic o colorants de solucions sucreses mitjançant la regeneració amb solucions de sal en medi neutre o alcalí. La presència d'elevada quantitat de matèria orgànica no influeix

sobre la capacitat d'adsorció. A la reglamentació de productes alimentaris i de consum de la República d'Alemanya no existeix cap impediment per la seva utilització als sectors anteriorment nomenats, ja que no cedeix cap matèria al medi alimentari, incloent a l'aigua potable, que pugui ésser perillosa per a la salut o afecti a nivell gustatiu o olfatiu. A la taula II-1 es descriuen les diferents característiques de la resina.

Taula II-1. Característiques i funcionament de la resina Lewatit VP OC 1074.

Descripció del producte		
Forma de subministrament	clorur (Cl)	
Grup funcional	amina quaternària, tipus I	
Matriu	poliacrilamida reticulada	
Estructura	Perles poroses	
Aspecte	beige, opac	
Dades del producte (les dades amb asterisc * són valors d'especificació)		
Granulometria* min.90 %	0,4 – 1,60 % mm	
Mida de partícula *efectiva	0,55 (± 0,05)	
Coefficient d'igualtat	màx 1,8	
Densitat aparent	680 (± 5 %) g/L	
Densitat	1,08 g/ml (aprox.)	
Contingut d'aigua	66-72 %	
Capacitat total*	0,85 eq/L (mínim)	
Estabilitat	temperatura	1-100 °C
	pH	0 – 14
Estabilitat d'emmagatzematge	producte	2 anys (mínim)
	temperatures	1 – 40 °C
Condicions recomanades de funcionament		
Temperatura de treball	75 °C màxim	
Interval de pH de treball	0 – 12	
Alçada de capa	800 mm (mínim)	
Factor de pèrdua de pressió (15 °C)	1,1 kPa-h/m ²	
Pèrdua de pressió admissible	250 kPa	
Velocitat lineal de contrarrentat (20 °C)	8 m/h (aprox.)	
Expansió de llit (20 °C, per m/h)	10 % (aprox.)	
Espai de contrarrentat	80 - 100 % (sobre el volum intercanviador)	
Regenerant	Clorur sòdic i Hidrogen sòdic	
Regeneració en contracorrent	quantitat	200 NaCl + 20-40 NaOH (g/L)
	concentració	8-10 NaCl + 1-2 NaOH (%)
Velocitat lineal	regeneració	5 m/h
	rentat	5 m/h
Consum d'aigua	6 volums de llit (aprox.)	
Recomanacions a l'inici		
Rentat	aigua desionitzada	
	velocitat lineal	5 m/h
	consum d'aigua de rentat temperatura	20 volums de llit adsorbent (BV), aprox. de treball
Regeneració	dobles quantitat	
Rentat	dobles quantitat	
Eliminació		
indústria sucrera	incinerador industrial	

▪ Lewatit S 6328 A.

Aquesta resina és fortament bàsica, d'intercanvi aniònic macroporosa de tipus I basada en polistirè. Pot ser empacada i té una distribució granulomètrica especial per utilitzar-se en processos *Schwebebett* (llit fluïditzat simple) i *Schwebebett* múltiple. D'acord amb la seva elevada capacitat d'intercanvi, la seva estabilitat química i per les seves propietats osmòtiques, s'utilitza en la seva forma clòrica per la decoloració de suc de canya de sucre i la de solucions orgàniques de glicerina i aminoàcids. La seva estructura macroporosa i la matriu equilibrada faciliten la cinètica d'adsorció i desorció. Les substàncies adsorbides, com substàncies aniòniques orgàniques hidrofíliques d'elevat pes molecular, substàncies colorants de solucions de sucre, poden ser fàcilment desorbides per la regeneració amb una solució neutra o alcalina de clorur de sodi. Es recomana per ser utilitzada davant d'una ràpida i completa eliminació de concentracions relativament altes de substàncies orgàniques. A la reglamentació de productes alimentaris i de consum de la República d'Alemanya no existeix cap impediment per la seva utilització als sectors anteriorment nomenats, ja que no cedeix cap matèria al medi alimentari, incloent a l'aigua potable, que pugui ésser perillosa per a la salut o afecti a nivell gustatiu o olfatiu. A la taula II-2 es descriuen les diferents característiques de la resina.

Taula II-2. Característiques i funcionament de la resina Lewatit S 6328 A.

Descripció del producte	
Forma de subministrament	clorur (Cl)
Grup funcional	amina quaternària, tipus I
Matriu	polistirè creuat
Estructura	macroporosa
Aspecte	beige, opac
Dades del producte	
(les dades amb asterisc * són valors d'especificació)	
Granulometria* min.90 %	0,4 – 1,60 % mm
Mida de partícula *efectiva	0,55 (± 0,05)
Coefficient d'igualtat	màx 1,6
Densitat aparent	700 (± 5 %) g/L
Densitat	1,06 g/ml (aprox.)
Contingut d'aigua	58 – 63 %
Capacitat total*	0,8 eq/L (mínim)

Estabilitat	temperatura	-20 – 100 °C
	pH	0 – 14
Estabilitat a l'emmagatzematge producte	temperatures	2 anys (mínim) -20 – 40 °C
Condicions recomanades de funcionament		
	Temperatura de treball	85 °C màxim
	Interval de pH de treball	0 – 12
	Alçada de capa	800 mm (mínim)
	Factor de pèrdua de pressió (15 °C)	1,1 kPa-h/m ²
	Pèrdua de pressió admissible	250 kPa
	Velocitat lineal de contrarrentat (20 °C)	6 – 8 m/h (aprox.)
	Expansió de llit (20 °C, per m/h)	10 % (aprox.)
	Espai de contrarrentat	80 - 100 % (sobre el volum intercanviador)
	Regenerant	Clorur sòdic i Hidrogen sòdic
Regeneració en contracorrent	quantitat	200 NaCl + 20-40 NaOH (g/L)
	concentració	8-10 NaCl + 1-2 NaOH (%)
Velocitat lineal	regeneració	5 m/h
	rentat	5 m/h
	Consum d'aigua	5 volums de llit (aprox.)
Recomanacions a l'inici		
Rentat	velocitat lineal	aigua desionitzada 5 m/h
	consum d'aigua de rentat	20 volums de llit adsorent (BV), aprox.
	temperatura	de treball
Regeneració		doble quantitat
Rentat		doble quantitat
Eliminació		
	indústria sucraera	incinerador industrial

▪ **Lewatit VP OC 1066.**

La resina Lewatit VP OC 1066 és una resina adsorbent macroporosa sense grups funcionals amb una estabilitat química i mecànica que permet la seva utilització en l'extracció i purificació de productes orgànics sintètics en l'indústria química i farmacèutica. A més de l'adsorció i eliminació de diferents substàncies com els surfactants aniònics, catiònics i neutres, hidrocarburs clorats i nitrogenats, colorants o materials orgànics inerts, concentracions residuals d'extraccions líquid-líquid (com per exemple el reciclatge en els efluent de tributilfosfat i di-2-etil-hexilfosfat, el tractament de solucions de productes químics orgànics i la purificació d'efluents industrials) i l'eliminació d'ingredients orgànics no polars de baix pes molecular en tractament d'aigües residuals. Les propietats de la resina Lewatit VP OC 1066 són que posseeix una bona estabilitat mecànica i baix desgast, té una vida més llarga i

millor eficiència de regeneració, comparada amb el carbó activat, la seva capacitat d'adsorció és elevada especialment davant de concentracions mitjanes o elevades en l'alimentació i una bona cinètica d'adsorció i desorció. Per determinar la màxima capacitat d'adsorció i el regenerant òptim es recomana realitzar assaigs preliminars a escala de laboratori. En aquest cas l'experiència mostra que la capacitat final de l'adsorbent s'aconsegueix al tercer cicle. A la taula II-3 es descriuen les diferents característiques de la resina.

Taula II-3. Característiques i funcionament de la resina Lewatit VP OC 1066.

Descripció del producte		
Forma de subministrament	neutra	
Grup funcional	-	
Matriu	polistirè creuat	
Estructura	perles poroses	
Aspecte	blanc, opac	
Dades del producte (les dades amb asterisc * són valors d'especificació)		
Granulometria* min.90 %	0,3 – 1,20 % mm	
Mida de partícula *efectiva	0,38 – 0,58	
Coefficient d'igualtat	màx 1,8	
Densitat aparent	650 – 800 g/L	
Densitat	1,08 g/ml (aprox.)	
Àrea de superfície	700 ca. m ² /g	
Contingut d'aigua	58 – 63 %	
Volum del porus	0,5 ca. cm ³ /g	
Estabilitat	temperatura	-10 – 120 °C
	pH	0 – 14
Estabilitat d'emmagatzematge	producte	2 anys (mínim)
	temperatures	-10 – 40 °C
Condicions recomanades de funcionament		
Temperatura de treball	80 °C màxim	
Interval de pH de treball	1 – 14	
Alçada de capa	1000 mm (mínim)	
Factor de pèrdua de pressió (15 °C)	1,6 kPa-h/m ²	
Pèrdua de pressió admissible	250 kPa	
Velocitat lineal d'operació	20 m/h (màx.)	
Velocitat lineal de contrarrentat (20 °C)	1 – 5 m/h (aprox.)	
Expansió de llit (20 °C, per m/h)	70 – 90 % (aprox.)	
Espai de contrarrentat	100 % (sobre el volum intercanviador)	
Velocitat linial	regeneració	5 m/h
	rentat	5 m/h
Consum d'aigua	5 volums de llit (aprox.)	
Eliminació		
indústria sucrera i tractament d'aigua	incinerador industrial	

▪ Carbó activat en pols.

El carbó activat en pols subministrat per l'empresa Quimivita S. A. té el seu ús autoritzat en l'indústria enològica. El carbó utilitzat com a referència de decoloració en l'experimentació realitzada és el mateix que s'utilitza en l'indústria vinagrera col·laboradora. Les seves propietats i l'eficàcia de decoloració es van estudiar en un treball previ (Achaerandio *et al.*, 1999). A la taula II-4 trobem les seves característiques.

Taula II-4. Característiques i eficàcia del carbó activat en pols.

Propietats físiques	
Material d'origen	closca de coco
Àrea BET de superfície	652 m ² /g
Volum de porus	0,17 m ³ /g
Distribució de porus	
micro	57 %
meso	43 %
Diàmetre mitjà de porus	4,4 mm
Mida de partícula	< 0,07 mm
Eficàcia d'operació en operació <i>batch</i>	
Eficàcia de decoloració	99,9 ± 0,7 %
Eliminació de compostos fenòlics (IPT)	93,8 ± 0,4 %

II-1.2. Vinagres de vi utilitzats.

Els vinagres de vi utilitzats en els processos de decoloració (fase I i fase II) van ser subministrats per l'empresa Badia Vinagres S. L de Mollerussa. Els vinagres comercials utilitzats en la caracterització de la qualitat dels vinagres vínics van ser adquirits als lineals de diferents superfícies comercials. Es va escollir diferents productes dels principals elaboradors de vinagre de l'estat espanyol per aconseguir una mostra representativa i homogènia.

▪ **Vinagres de vi utilitzats en els processos de decoloració.**

Els vinagres de vi blanc i de vi negre utilitzats en els processos de decoloració en operació discontinua en operació en continu a escala 1 i a escala 2 eren productes finals. Els vinagres utilitzats en els processos de decoloració a escala pilot eren vinagres filtrats industrials, és a dir, tenien un grau acètic al voltant de 10. A la taula II-5 trobem les característiques dels diferents vinagres utilitzats durant els processos experimentals de decoloració.

Taula II-5. Característiques dels vinagres utilitzats als processos de decoloració.

				ICM ± sd ^{II-1}	IPT ± sd ^{II-1}
Operació discontinua					
	vinagre de vi blanc	ultrafiltrat		0,118 ± 0,000	7,98 ± 0,00
	vinagre de vi negre	ultrafiltrat		0,927 ± 0,029	13,7 ± 0,10
Operació en continu escala nº 1					
El volum utilitzat de vinagre era aproximadament d'un litre per a cada experimentació	vinagre de vi blanc	ultrafiltrat		0,124 ± 0,002	–
				0,135 ± 0,001	–
				0,126 ± 0,002	–
				0,075 ± 0,002	–
				0,136 ± 0,002	–
		0,137 ± 0,002	–		
	vinagre de vi negre	ultrafiltrat		0,721 ± 0,002	–
				0,742 ± 0,002	–
				0,789 ± 0,007	–
				0,857 ± 0,002	–
			0,852 ± 0,004	–	
	0,840 ± 0,006	–			
	0,831 ± 0,011	13,26 ± 0,17			
	0,850 ± 0,005	11,85 ± 0,13			
Operació en continu escala nº 2					
El volum utilitzat de vinagre era aproximadament de cinc litres per a cada experimentació.	vinagre de vi blanc	ultrafiltrat		0,130 ± 0,000	–
				0,111 ± 0,000	–
				0,186 ± 0,015	7,2 ± 0,10
				1,093 ± 0,011	–
				0,814 ± 0,000	11,6 ± 0,1
	vinagre de vi negre	ultrafiltrat		1,148 ± 0,002	15,4 ± 0,2
				1,304 ± 0,000	17,0 ± 0,2
				1,524 ± 0,002	17,6 ± 0,1
				0,562 ± 0,002	10,1 ± 0,0
Operació en continu escala pilot					
El volum utilitzat de vinagre era aproximadament de vuit cents litres per a cada experimentació	vinagre de vi blanc oxidat	filtrat		0,487 ± 0,002	12,8 ± 0,2
				0,635 ± 0,002	13,1 ± 0,2
	vinagre de vi blanc	filtrat		0,631 ± 0,002	13,3 ± 0,2
				0,326 ± 0,002	13,5 ± 0,2

^{II-1}. L'Intensitat Colorant Modificada (ICM) és el paràmetre utilitzat per mesurar el color del vinagre, l'Índex de Polifenols Totals (IPT) és un dels paràmetres emprats per mesurar el contingut polifenòlic del vinagre com s'explica dins de l'apartat d'anàlisi del perfil de decoloració d'aquest capítol. També es presenta la desviació estàndard (sd) de la mostra.

▪ **Vinagres comercials utilitzats en la caracterització de la qualitat del vinagre de vi (fase III de l'experimentació).**

Per la caracterització de la qualitat dels vinagres de vi que es troben al mercat es va decidir analitzar diferents mostres dels productes presents als lineals de diversos centres comercials. Es va intentar fer una mostra representativa dins de la totalitat del grup d'elaboradors de l'estat espanyol i en productes de vinagre comú presentats en ampolla de polietilè (PET) amb un preu per litre entre 75 i 150 pessetes. Es van seleccionar també diferents vinagres d'altres orígens vegetals, melasses, remolatxa i de sidra, per conèixer la seva composició i establir una relació entre els vinagres vínics i d'altres fonts. Es van analitzar per duplicat seixanta tres mostres de vinagre, trenta sis de vinagres de vi blanc, setze de vinagre de vi negre, tres de vinagres de remolatxa i quatre de vinagres de sidra. A la taula II-6 trobem la distribució de les mostres per elaborador i producte.

Taula II-6. Vinagres comercials utilitzats a la caracterització de la qualitat.

	vinagre	marques comercials	nombre de mostres
Elaborador (A)	vi blanc	3	8
	vi negre	2	3
	sidra	2	2
Elaborador (B)	vi blanc	3	3
	vi negre	1	1
	remolatxa	1	2
Elaborador (C)	vi blanc	2	3
Elaborador (D)	vi blanc	2	2
	vi negre	2	2
Elaborador (E)	vi blanc	1	3
	vi negre	1	3
Elaborador (F)	vi blanc	2	4
	vi negre	2	2
Elaborador (G)	vi blanc	1	1
Elaborador (H)	vi blanc	2	4

	vinagre	marques comercials	nombre de mostres
Elaborador (I)	vi blanc	2	2
	vi negre	2	2
Elaborador (J)	vi blanc	1	2
	vi negre	2	2
Elaborador (K)	vi blanc	1	2
Elaborador (L)	vi negre	1	3
Elaborador (M)	sidra	1	1
Elaborador (N)	sidra	1	1
Elaborador (O)	melasses	1	1
sense elaborador	vi blanc	2	3
	vi negre	1	1

II-1.3. Materials complementaris.

Entre els materials complementaris que es van utilitzar durant l'experimentació de decoloració de vinagres s'inclou l'aigua desmineralitzada i desionitzada obtinguda a partir de l'equip Millipore CPMQK05R1.

II-1.4. Equips experimentals.

Durant la realització de les diferents fases de l'experimentació es van utilitzar quatre equips experimentals. Cada equip experimental correspon a una etapa diferent dels assajos de decoloració. Per la realització dels experiments de decoloració en operació discontinua es va utilitzar un agitador de gir horitzontal P-Selecta (0-190 r. p. m.) conjuntament amb ampelles de vidre opaques individuals. Els equips d'operació en continu estaven formats per un conjunt de parts comunes. Consistien en un dipòsit d'alimentació, una bomba impulsora amb regulació de cabal, una columna de rebliment i un dipòsit de recollida. La descripció particular de cada equip es dona seguidament.



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

TARRAGONA

***DECOLORACIÓ DE VINAGRES
MITJANÇANT TORRES DE
REBLIMENT***



Memòria presentada per

ISABEL ACHAERANDIO PUENTE

per optar al grau de Doctor en Enologia



2000

▪ **Equip d'operació en continu d'escala laboratori nº 1.**

L'equip d'operació d'escala nº1 estava format per les parts que es descriuen a la taula II-7. A la figura II-1 es veu l'equip al laboratori experimental. El disseny i fabricació de la columna es va realitzar dins del grup de tecnologia d'aliments.

Taula II-7. Descripció de l'equip experimental a escala laboratori nº1.

Bomba impulsora	Peristàtica de cabal regulable, Wapson Marlow101U/R
Tub conductor	Calibrat de plàstic alimentari Wapson Marlow
Columna de rebliment	
material	Plàstic i metacrilat
dimensions	1,5 x 15 cm (diàmetre intern x alçada)
Dipòsits contenidors	Ampolles de vidre opac d'un litre de capacitat.



Figura II-1.
Equip experimental escala nº 1

▪ **Equip d'operació en continu d'escala laboratori n°2.**

L'equip d'operació d'escala n°2 estava format per les parts que es descriuen a la taula II-8. A la figura II-2 es veu l'equip al laboratori experimental. El disseny i fabricació de la columna es va realitzar dins del grup de tecnologia d'aliments.

Taula II-8. Descripció de l'equip experimental a escala laboratori n°2.

Bomba impulsora	Peristàtica de cabal regulable, Cole-Palmer Instrument Co. <i>Pump head 7518-00. Digital console drive 7523-25 (10-100 r.p.m)</i> Les parts estructurals de plàstic de la bomba estan fetes de polisulfona, que té una combinació única d'elevada força, rigidesa i resistència a la temperatura i diferents productes químics. Unitat construïda de coixinets reforçats amb acer, làmines d'acer reforçades, polisulfona, acer inoxidable, nylon i tirador d'alumini anodizat.
Tub conductor	Norprene® <i>Food Tubing L/S® 13</i> de Masterflex. Calibrat per utilitzar-ho amb els capçals de bomba <i>Pump head 7518-00</i>
Columna de rebliment	material Plàstic, metacrilat i dues juntes tòriques. dimensions 5,0 x 15 cm (diàmetre intern x alçada)
Dipòsits contenidors	Garrafes de plàstic guardades en capsos, de cinc litres de capacitat.

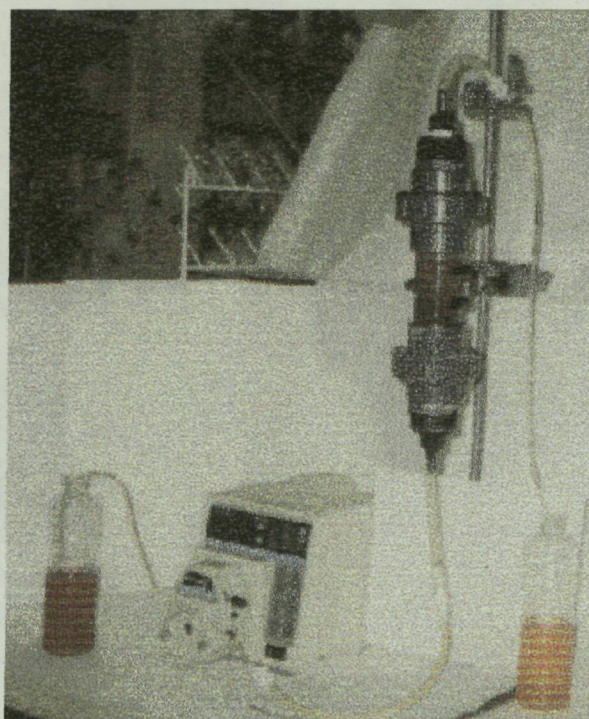


Figura II-2.
Equip experimental escala n° 2

Les parts a la vista de les dues columnes es tapaven amb paper d'alumini alimentari per evitar l'incidència de la llum durant la decoloració del vinagre

▪ **Equip d'operació en continu d'escala pilot.**

L'equip d'operació d'escala pilot estava format per les parts que es descriuen a la taula II-9. A la figura II-3 es veu l'instal·lació de l'equip a l'indústria col·laboradora.

El disseny i fabricació de la columna es va realitzar dins del grup de tecnologia

Taula II-9. Descripció de l'equip experimental a escala pilot.

Bomba impulsora	Dosificadora de membrana amb cabal regulable d'alimentació trifàsica 380 V, Prominent Meta
Tub conductor	Silicona alimentària i acer inoxidable.
Columna de rebliment	
material	fibra de vidre alimentària opaca.
dimensions	25 x 157,5 cm (diàmetre intern x alçada)
Dipòsits contenidors	Contenidors industrials de plàstic alimentari de mil litres de capacitat.

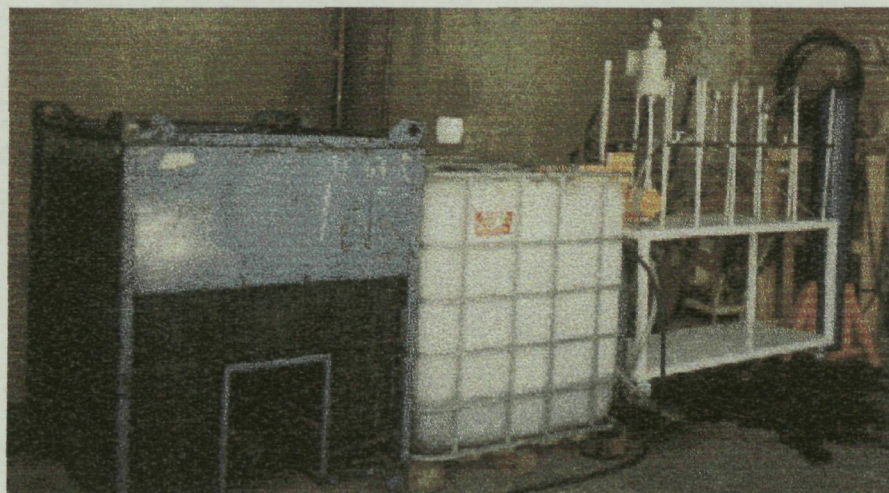


Figura II-3.
Equip d'adsorció a escala pilot

II-2. Mètodes de treball emprats.

II-2.1. Experimentació en sistema discontinu.

Dins de la fase I de l'experimentació, selecció de la resina d'intercanvi i caracterització del comportament de la resina, es van realitzar diferents experiments d'adsorció en sistema discontinu.

En l'experimentació de la selecció de material adsorbent es van preparar diferents vials opacs amb un volum de vinagre de vi negre (rosat), 100 mL, que contenien 2 g de resina. Es col·locaven en un agitador de placa (veure equip experimental sistema discontinu), a 150 r.p.m. El procés d'adsorció es realitzava a temperatura ambient. El temps de contacte era de 84 hores. Les mostres de vinagre decolorat extretes a l'equilibri es van analitzar a partir del protocol de l'experiment. Aquest consistia en la determinació del perfil de decoloració i l'anàlisi dels diferents components fenòlics (veure mètodes aplicats a l'apartat 2.3 d'aquest capítol). L'experiment es va realitzar per triplicat. S'inclouïa un control de vinagre sense resina, per valorar l'efecte del procés d'agitació sobre el vinagre.

Durant l'estudi del comportament de la resina seleccionada es van valorar tres paràmetres, la cinètica d'adsorció, la dosi adequada d'adsorbent i capacitat de regeneració de la resina seleccionada. La realització d'aquests experiments es fonamenta en l'estudi de l'equilibri d'adsorció entre el material adsorbent i la fase líquida.

En el cas de l'anàlisi de la cinètica d'adsorció es van preparar diferents vials que contenien 100 mL de vinagre de vi blanc o el mateix volum de vinagre de vi negre. La quantitat de resina afegida era de 0,5 grams en el cas del vinagre de vi blanc i d'un gram en el cas del vinagre de vi negre. Es van realitzar controls de vinagre sense adsorbent i controls de vinagre amb carbó activat. Les quantitats d'aquest eren equivalents a la de resina per vinagre. Es va realitzar per duplicat. Una vegada s'havien col·locat els vials en l'agitador, per valorar la cinètica d'adsorció s'extreia mostra de vinagre a diferents intervals de temps.

Les mostres extretes durant el procés es filtraven per una membrana d'acetat de cel·lulosa de 0,45 µm de 13 mm de diàmetre (Millipore) i s'analitzava el perfil de decoloració. L'experiment es va du a terme a temperatura ambient durant 72 hores.

Per valorar la dosi de resina adient es va realitzar l'isoterma d'adsorció en vinagre de vi blanc i vinagre de vi negre. Es va realitzar per duplicat. També es va determinar l'isoterma pel carbó en pols activat. Es pesaven diferents quantitats dels adsorbents i s'afegien a vials de vinagre que contenien un mateix volum. Es van col·locar a l'agitador de placa a 150 r. p. m. i es va deixar durant 72 hores a temperatura ambient. Les mostres de vinagre decolorat a l'equilibri es van filtrar pel procediment descrit anteriorment i es va analitzar el perfil de decoloració.

En l'anàlisi de la capacitat de la resina en ésser regenerada es van utilitzar les resines emprades a les experimentacions anteriors després de ser sotmeses a un procés de regeneració en sistema discontinu. Es va afegir 100 mL de solució regenerant (elaborada a partir de 200 g/L de clorur sòdic i 20 g/L d'hidroxid sòdic) i es va col·locar el vial a l'agitador de placa. Una vegada la resina recuperava el seu color original (24 a 48 hores a temperatura ambient) era rentada amb aigua desionitzada i es guardava pel seu futur ús. En les experimentacions realitzades en sèrie per verificar la regeneració, es van utilitzar les mateixes dosis de resina que en els experiments d'avaluació de la cinètica d'adsorció. Els vials seguien el mateix procediment que als experiments anteriors i el temps de contacte es va fixar en 72 hores. Es va analitzar el perfil de decoloració de les mostres de vinagre decolorat. En aquest cas també es va realitzar un control per a cada vinagre.

II-2.2. Experimentació en sistema continu.

La metodologia o protocol de treball en l'experimentació realitzada amb el sistema continu era independent de l'escala on s'estava treballant. Una vegada fixades les condicions del procés, el procediment era similar. La resina prèviament pesada s'introduïa en la columna i s'ajustaven les connexions de la columna, es recollia mostra del dipòsit d'entrada i s'engegava la bomba impulsora. Tots els processos experimentals en continu es van realitzar en sistema co-corrent. Es prenen mostres de vinagre tractat a la sortida de la columna des de la primera gota i a diferents intervals de temps. De forma general es recollia a la vegada una mostra del dipòsit d'entrada, per avaluar l'efecte del temps en el vinagre control. Aquests intervals de temps depenien del temps de pseudocontacte (t_{pc}) del vinagre a la columna d'adsorció, que es defineix com la relació entre el volum de la resina empacada a la columna (V_R) i el cabal d'entrada (Q_e) en la columna,

$$t_{pc} = \frac{V_R}{Q_e} \quad (\text{II-1})$$

Un altre paràmetre que s'utilitzava per valorar el volum de vinagre decolorat en un cicle de decoloració és el volum de llit adsorbent o *Bed Volume* (BV), aquest es defineix com el volum de vinagre tractat respecte al volum de resina empacada en la columna.

Una vegada l'experiment havia acabat s'analitzava el color de cada mostra recollida i dels controls, determinant-se el perfil de decoloració. En els experiments on el volum tractat era significatiu es va guardar un litre de mostra de vinagre control i vinagre tractat, per realitzar l'anàlisi de l'efecte del tractament de decoloració en el vinagre.

La regeneració de la resina dins de les diferents columnes utilitzades es va realitzar de forma similar en les tres escales testades. El procés era co-corrent, és a dir, la direcció del flux d'entrada de vinagre era comú per la solució regeneradora. El cabal de regeneració era aproximadament deu vegades inferior a l'utilitzat durant el cicle de decoloració. La

regeneració es duia a terme durant intervals entre 8 i 72 hores, depenen del vinagre decolorat i de l'escala on es treballava. A l'escala de laboratori nº 2 calien regeneracions llargues per la formació de canals preferencials, a escala pilot regeneracions curtes eren suficients per assolir resultats equivalents de recuperació de capacitat d'adsorció. La regeneració es va realitzar seguint les recomanacions del fabricant i es va utilitzar la solució formada per 200 g/L de clorur sòdic i 20 g/L d'hidròxid sòdic. A nivell de laboratori es van utilitzar productes de grau químic, a nivell pilot es van utilitzar productes industrials.

Després del procés de regeneració es realitzava un rentat amb aigua que tenia l'objectiu d'eliminar la solució regeneradora i recuperar el pH del sistema. Entre cicle de regeneració i rentat s'acostumava a buidar de líquid la columna des de la connexió inferior. Amb això es reduïa la formació de canals preferencials i els processos s'escurçaven.

II.2.3. Anàlisi del perfil de decoloració.

Identificació dels diferents compostos fenòlics del vinagre.

Per l'anàlisi del perfil de decoloració del vinagre tractat mitjançant la resina d'intercanvi iònic es va valorar l'utilització de diferents mètodes que avaluen la determinació del color d'una mostra. Els autors proposaven la determinació de l'espectre d'absorbància del vinagre i el càlcul de les característiques cromàtiques a partir de les coordenades tristimulus (García-Parrilla *et al.*, 1998 i Gerbi *et al.*, 1997). Aquesta solució no era vàlida en el nostre cas, ja que s'obtidrien diferents valors de color (*chroma*), però no es podria determinar una relació directa de disminució entre dos valors. Per mesurar el color del vinagre es va decidir utilitzar el paràmetre de l'Intensitat Colorant Modificada (ICM), d'ús habitual en l'enologia, que es defineix com el sumatori de les densitats òptiques llegides a 420 nm, 520 nm i 620 nm, amb una cubeta d'un centímetre de pas amb aigua desionitzada com a blanc. Les lectures es realitzaven en un espectrofotòmetre Hitachi U-2000.

A partir d'aquest paràmetre es va definir l'Intensitat Colorant Modificada Reduïda (ICM_R) i l'eficiència de decoloració (DE %). La ICM_R es defineix com la relació entre l'Intensitat Colorant Modificada d'una mostra de vinagre decolorat (ICM_i) i la del vinagre original (ICM_0). Aquesta relació permet comparar entre resultats de diferents experimentacions, ja que s'elimina l'efecte del color inicial del vinagre. La DE % es defineix com el percentatge d'eliminació de la ICM quan es compara el vinagre original amb qualsevol mostra obtinguda en el seu procés de decoloració.

$$ICM_R = \frac{ICM_i}{ICM_0} \quad (II-2)$$

$$DE (\%) = (100) \times \left[\frac{ICM_0 - ICM_i}{ICM_0} \right] \quad (II-3)$$

Per completar l'anàlisi del perfil de decoloració del vinagre es va avaluar la reducció del contingut de compostos fenòlics, responsables de l'evolució del color. Aquesta anàlisi es va realitzar a partir de dos paràmetres genèrics, l'Índex de Polifenols Totals (IPT) i l'Índex de Folin-Ciocalteu (IFC). El primer es determinava a partir de la lectura de la densitat òptica a 280 nm en cubetes de quars d'un centímetre de pas de llum. Per a que la lectura es considerés, el valor d'absorbància havia d'estar dintre del rang de 0,200 i 0,700. Si el valor no es trobava dins de l'interval calia realitzar dilucions fins a aconseguir un valor adequat. El resultat del IPT s'obtenia a partir de l'expressió II-4. L'Índex de Folin-Ciocalteu és el mètode recomanat per la *Norma Española* UNE 33-135-84 per l'anàlisi dels polifenols totals. La metodologia realitzada era l'explicada en aquesta norma. Es van introduir tres modificacions, el volum d'alíquota de vinagre era d'un mil·lilitre, la lectura es realitzava a una densitat òptica de 765 nm i el temps d'espera de la reacció del reactiu de Folin era de 30

minuts. El resultat del IFC s'obtenia a partir de l'expressió II-5. Les lectures de la densitat òptica es van realitzar a un espectrofotòmetre Hitachi U-2000.

$$\text{IPT} = \text{DO } 280 \cdot 10 \cdot \text{Factor Dilució} \quad (\text{II-4})$$

$$\text{IFC} = \text{DO } 765 \cdot 20 \quad (\text{II-5})$$

En l'anàlisi i identificació dels compostos fenòlics del vinagre es va utilitzar una modificació del mètode per l'anàlisi de compostos fenòlics del vi (Lamuela-Raventós i Waterhouse, 1994) mitjançant cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC). L'equip utilitzat era un equip de cromatografia líquida *Hewlett-Packard* 1050 amb un detector UV (*diode-array UV-visible* Hewlett Packard 1059 M) El sistema de columna estava format per una columna de fase reversa *Tracer Nucleosil C₁₈ 120* (25 x 0,4 cm) amb una mida de partícula de 5 mm i una precolumna del mateix material. La temperatura del forn era de 40 °C. La fase mòbil estava formada per acetonitril/aigua acidulada en una relació de 80/20 v/v . La composició de l'aigua acidulada era d'àcid acètic/aigua desionitzada en una relació 27/1000 v/v. El flux de fase mòbil era de 1,5 mL/min. El volum d'injecció de mostra era de 100 µL. Les mostres de vinagre no requerien cap tractament previ a excepció de la seva filtració per 0,45 µm amb filtres Mdf PIN WAT 200508 4 mm PTFE de Acrodisc®, que eren els que tenien una adsorció més baixa pels diferents compostos fenòlics.

A partir de l'obtenció dels diferents espectres per als compostos fenòlics presents en el vinagre es realitzava l'identificació a partir de la biblioteca d'espectres de l'aparell. Per l'identificació calia, de vegades, l'utilització d'addicions estàndards. La determinació de la concentració en el vinagre es realitzava a partir de l'interpolació en les rectes de calibrat obtingudes per a cada compost fenòlic patró.

II-2.4. Paràmetres fisicoquímics de caracterització de qualitat del vinagre.

A la fase III de l'experimentació es va plantejar la necessitat de conèixer un ventall de vinagres per establir un estàndard o model de qualitat que permetés valorar l'efecte del tractament de decoloració davant dels productes comercials habituals. Dins del conjunt de paràmetres que caracteritzen el vinagre es va decidir mesurar els que proporcionen informació de la composició bàsica i determinen l'equilibri entre els diferents components. Aquesta sèrie de paràmetres ens permetria veure l'efecte intrínsec del tractament, a la vegada que, a partir dels resultats obtinguts, es coneixeria com es troben elaborats els diferents vinagres. També es va incloure paràmetres on s'avaluen els indicadors de nivell de qualitat, per veure l'incidència del tractament d'intercanvi iònic sobre aquests. A la taula II-10 es troben descrits els paràmetres fisicoquímics analitzats. Els mètodes d'anàlisi utilitzats, excepte on ho indiqui, són els Mètodes Oficials d'Anàlisis proposats pel *Ministerio de Agricultura y Pesca (Presidencia del Gobierno, 1977)*.

Taula II-10. Parametres fisicoquímics analitzats en la caracterització de vinagres.

pH	pHmetria amb elèctrode de referència, mètode electromètric.
Acidesa total	Representa la quantitat total dels àcids orgànics volàtils (acètic, propiònic) i no volàtils (tartàric, màlic, làctic, succínic) present en el vinagre així com els àcids parcialment salificats.
Acidesa Fixa	Neutralimetria àcid-base amb una base forta i fenolftaleïna, g/L d'àcid acètic. Quantitat dels àcids no volàtils del vinagre.
Acidesa Volàtil	Evaporació successiva d'una mostra de 10 mL i posterior neutralimetria de l'extracte obtingut diluït amb aigua amb una base forta poc concentrada i fenolftaleïna, g/L acètic. Contingut d'àcids volàtils del vinagre.
Extracte sec	Es calcula a partir de la diferència entre l'acidesa total i l'acidesa fixa, g/L acètic. Representa la quantitat total de substàncies no volàtils que poden ser presents, com àcids fixes, tanins, carbohidrats, pectines, gomes, mucíl·lags, alcohols superiors, elements minerals i matèria colorant
Cendres	Evaporació de 10 ml de vinagre en aigua bullent amb posterior dessecació a 105 °C durant dues hores i mitja. Per diferència de pes es calcula l'extracte, g/L. (Mètode Oficial i de la A.O.A.C) El contingut en cendres ens dona informació sobre el contingut global d'elements minerals.
Relacions estequiomètriques	Evaporació i calcinació a 525 °C de 20 mL de mostra. És necessari realitzar diferents processos de reevaporació i calcinació per eliminar els components carbonats, g/L. Aquestes relacions es van establir per determinar la presència d'adulteracions, ja que valors extrems de qualsevol dels paràmetres utilitzats ho provoca.
	Acidesa volàtil/Extracte sec (<6,45)
	Extracte sec/Cendres (3 a 8)
	Acidesa volàtil/Cendres (10 a 40)

Sulfats	Prové a partir del vi d'origen, ja sigui per concentració natural, per l'addició de sulfat d'amoni, l'oxidació de l'anhidrid sulfurós i en l'addició de sulfat càlcic en tècniques d' <i>enyesado</i> del vi Precipitació de sulfat com a BaSO ₄ insoluble en medi àcid, a partir de 50 mL de mostra i posterior calcinació a 800°C del precipitat recollit i filtrat fins que no dona reacció amb nitrat de plata, g/L K ₂ SO ₄
Clorurs	Constitueix el primer component de l'extracte sec i les cendres. Aquest anió es troba en el vinagre com a conseqüència del vi d'origen. L'utilització d'additius colorants o sal comuna com agent desnaturalitzant en vins per l'acetificació pot variar la concentració. Determinació directa per potenciometria, utilitzant l'elèctrode de referència Ag/AgCl i una solució de AgNO ₃ .
DO 320 nm	Correspon al valor màxim d'absorbància pels components fenòlics hidroxicinàmics. Lectura directa amb cubetes de quars d'un mil·lilitre de pas utilitzant aigua desmineralitzada com a referència.
Glicerol	Alcohol trivalent important al vinagre. Contribueix amb les pectines, mucíl·lags i èsters fixes a conferir el caràcter típic de suavitat dels vinagres de vi. La seva presència determina l'origen del vinagre i el seu nivell de qualitat. Mètode enzimàtic Bergmeyer i Gawehn.

II-2.5. Estudi estadístic dels resultats.

▪ Anàlisi Estadística dels resultats experimentals.

El plantejament de l'estudi estadístic dels resultats obtinguts es basava en la repetitivitat aconseguida durant l'experimentació i en la precisió aconseguida en les diferents tècniques analítiques utilitzades.

A partir de les repeticions experimentals s'obtenia un valor mig i una desviació estàndard simple (sd). La comparació de les diferents mitjanes amb les seves desviacions estàndards ens determinava la repetitivitat dels resultats aconseguits.

Per la representació d'alguns valors es va calcular un error estàndard (se) a partir de les desviacions estàndards aconseguides a partir de les repeticions de les anàlisis en diferents mostres en un mateix experiment. Aquest error és degut a les condicions que determinen el resultat analític, no a la variabilitat experimental.

- **Model estadístic de caracterització de la qualitat.**

Per la caracterització del model estadístic de qualitat es van establir una sèrie de condicionants. El principal era que es considera que les mostres representaven una distribució normal. Els valors que estiguessin fora de l'interval establert a partir valor mig assolit per a cada paràmetre i dues vegades la desviació estàndard calculada a partir de tots els valors analítics, no haurien de ser considerats en l'estudi. Un valor fora dels intervals equival a una desviació de la qualitat mitjana dels vinagres comercials. Després d'aquesta selecció de resultats pel model, es recalcularien el nou valor mig i la desviació estàndard. Cal remarcar que pel càlcul del model de qualitat final també s'eliminen les mostres que, tot i quedar dintre del primer model, no compleixen amb els valors proposats per la normativa alimentària.

Una vegada establert el model de qualitat mitjana pels vinagres comercials es comparen amb ell, els valors obtinguts per a cada paràmetre en els vinagres tractats mitjançant la resina d'intercanvi iònic. Si aquests s'inclouen dins del model, el tractament no suposa un canvi en la qualitat, si no ho fan s'ha de valorar els paràmetres que incompleixen per millorar el procés d'intercanvi.

Part III.

EXPERIMENTACIÓ I RESULTATS

III-1. Plantejament del problema de la decoloració de vinagres.

III-1.1. Objectius a assolir.

Com s'ha comentat a la introducció (pàgines 18-19 d'aquesta memòria), la decoloració de vinagres a nivell industrial és un procés discontinu que presenta una sèrie de desavantatges. Entre els més importants es destacaria la laboriositat de manipulació, que implica una dedicació suplementària de mà d'obra, l'obtenció de diferents resultats en l'aplicació de la tècnica a un mateix vinagre, l'impossibilitat d'automatitzar el procés, la no recuperació del carbó activat, que implica la producció de grans volums de residus i l'encariment del preu per litre del producte, i la necessitat de tenir un espai d'emmagatzematge suplementari.

A partir d'aquestes premisses, la nova tècnica a desenvolupar hauria de reduir-les o fins i tot eliminar-les. Com a conseqüència, els objectius a assolir en el desenvolupament de l'aplicació de resines d'intercanvi iònic en la decoloració de vinagres seran,

- Aplicació d'una operació en continu.

Tot el procés de decoloració s'ha de donar durant el mateix cicle de l'operació.

- Regeneració de l'adsorbent utilitzat.

El material ha de tenir la capacitat de reactivar-se després d'un cicle de decoloració i ser-ne útil per posteriors operacions.

- Assegurar la qualitat del vinagre obtingut.

El material utilitzat no ha de provocar una alteració significativa en la qualitat del producte.

- Possibilitar l'estandardització de l'operació de decoloració.

L'obtenció d'un color prefixat, que proporcioni un producte d'aparença similar durant els diferents cicles de tractament, ha de ser regulat de forma simple.

- Facilitar l'automatització de l'operació.

Proporciona la reducció del treball juntament a un control directe del procés.

III-1.2. Planificació de l'experimentació.

A partir dels objectius plantejats per l'aplicació de la tecnologia d'adsorció d'intercanvi iònic en la decoloració de vinagres es va desenvolupar la metodologia de treball que queda descrita a la figura III-1.

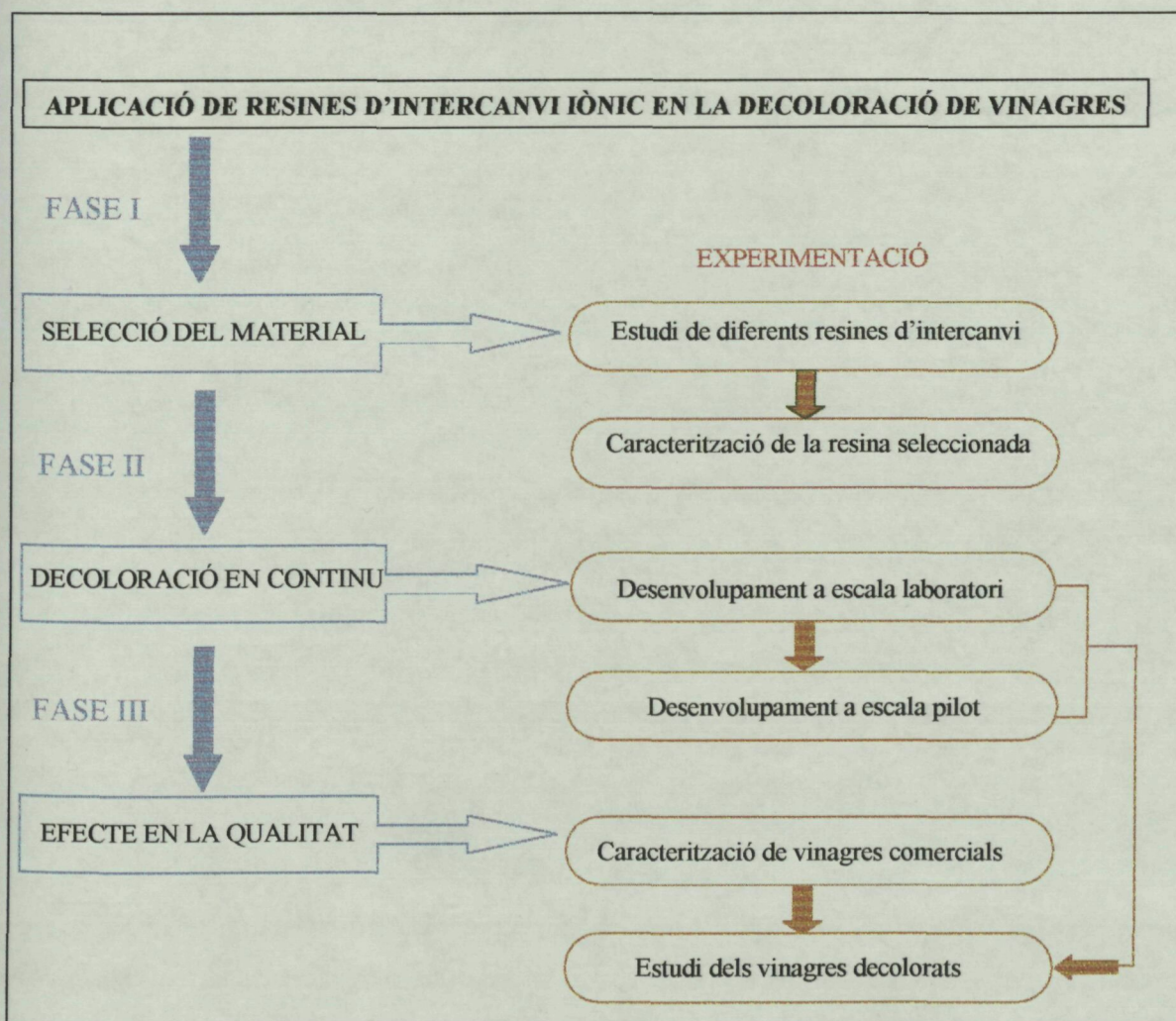


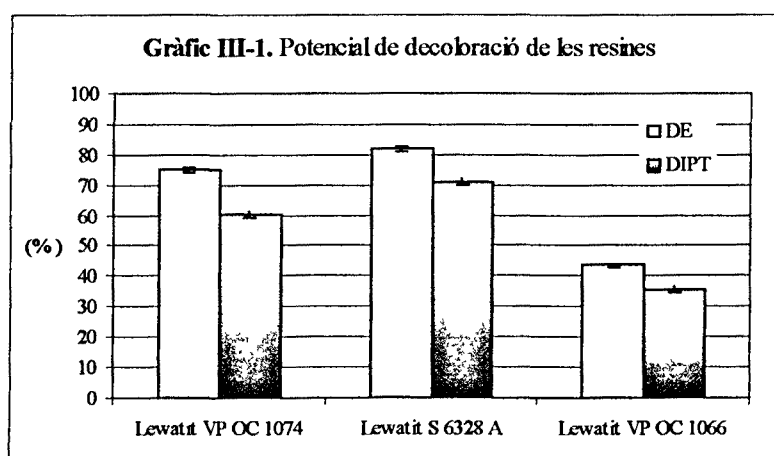
Figura III-1. Diagrama de les fases de l'experimentació.

Les diferents etapes de cada fase d'experimentació es van aplicar a vinagres blancs i negres. Els estudis a escala pilot es van aplicar a vinagres blancs, vinagres blancs estàndards i vinagres blancs oxidats.

III-2. Estudi de les resines d'intercanvi.

III-2.1. Procés d'adsorció en operació en sistema discontinu.

Dins de la Fase I de l'experimentació, selecció del material, es va realitzar l'estudi de les diferents resines d'intercanvi prèviament seleccionades (Materials i Mètodes, pàgina 35). Aquest estudi consistia principalment en conèixer el comportament de les resines davant de vinagre de vi negre, més difícil de decolorar, des del punt de vista de l'eficiència de decoloració (DE%, percentatge de reducció de l'intensitat colorant modificada), sobre el contingut de polifenols totals i sobre l'adsorció dels diferents compostos fenòlics del vinagre. Els resultats obtinguts després de decolorar un vinagre de vi negre en sistema discontinu amb una dosi de 20 g/L durant 84 hores a temperatura de $24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ (temperatura ambient) es representen al gràfic III-1. Els resultats aconseguits per la resina



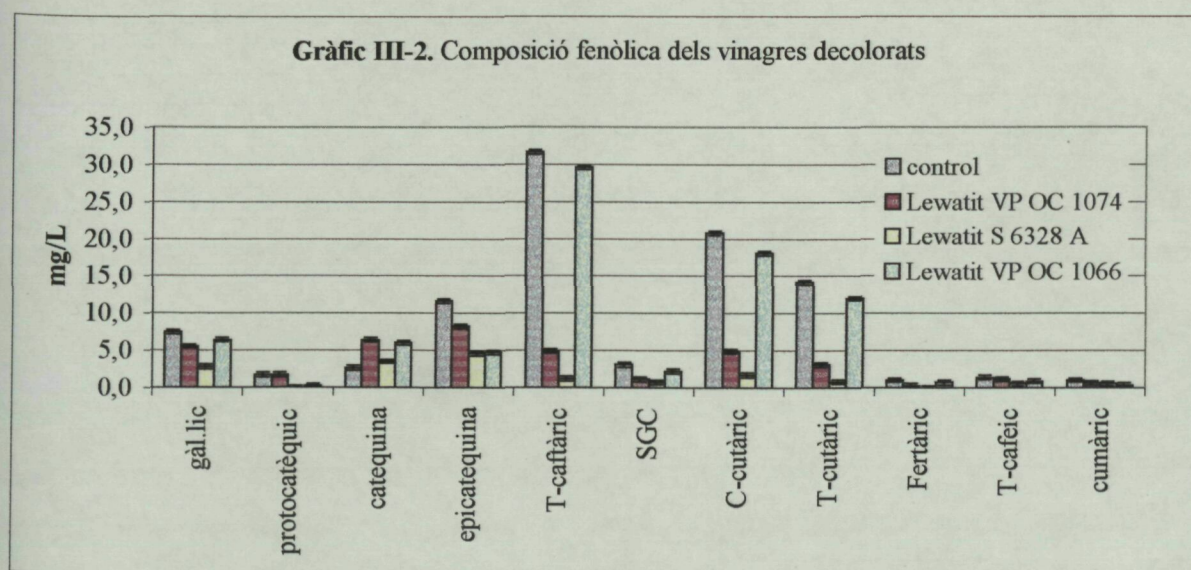
Lewatit S 6328 A són els més satisfactoris. Analitzant-los veiem que la ICM s'ha reduït un $82,1\% \pm 1\%$ (desviació estàndard), que és el valor més alt respecte a les altres dues resines.

La reducció dels compostos fenòlics des del punt de vista de la disminució de l'Índex de Decoloració de vinagres mitjançant torres de rebliment

Polifenols Totals (DIPT) també ha estat la màxima aconseguida. En l'anàlisi visual de les mostres decolorades per aquesta resina es va apreciar una disminució de color satisfactòria respecte a la mostra inicial. La resina *Lewatit VP OC 1074* presenta uns resultats de decoloració inferiors a la resina *Lewatit S 6328 A*. La reducció de la ICM és d'un 75,3 % $\pm 0,2$ % i la reducció del IPT és inferior a l'obtinguda amb la primera resina. Per una altra banda la resina *Lewatit VP OC 1066* no assoleix uns valors de decoloració tant significatius com les altres resines. En l'anàlisi visual, la decoloració no era tant eficient en els vinagres decolorats amb aquesta resina.

L'anàlisi del contingut de compostos fenòlics del vinagre tractat ens va confirmar els resultats obtinguts amb les lectures espectrofotomètriques. Els compostos fenòlics identificats mitjançant cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC) que es van trobar al vinagre de vi negre estudiat van ser l'àcid gàl·lic, l'àcid cumàric, l'àcid T-cutàric, l'àcid C-cumàric, l'àcid T-cafeic, l'àcid T-caftàric, l'àcid fertàric, el 2-S-Glutationil caftàric (SGC), l'epicatequina, la catequina i l'àcid protocatequic. Al gràfic III-2 es representa el balanç de la concentració dels compostos fenòlics identificats. Cal ressaltar l'increment de

Gràfic III-2. Composició fenòlica dels vinagres decolorats



catequina en els vinagres tractats sobre el vinagre control. Això pot ser degut a l'oxidació

dels compostos fenòlics en contacte amb la resina. S'ha de remarcar també, que la reducció de l'absorbància total a 320 nm, que és el punt màxim d'absorbància pels components hidroxicinàmics (Lamuella-Raventós *et al.* 2000), detectada en la realització d'aquestes anàlisis va ser d'un $68,8 \% \pm 1 \%$ en la resina *Lewatit VP OC 1074*, d'un $87,1 \% \pm 0,4 \%$ en la resina *Lewatit S 6328 A* i d'un $23,1 \% \pm 2,1 \%$ en la resina *Lewatit VP OC 1066*.

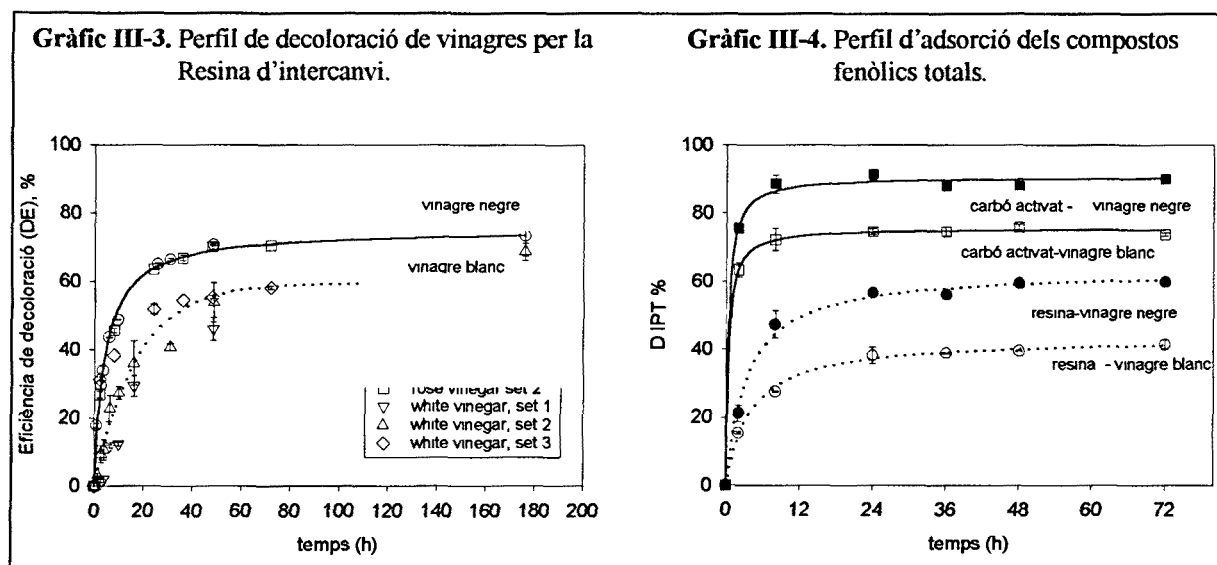
III-2.2. Elecció de la resina a desenvolupar.

Després de l'estudi de les tres resines, es va descartar l'utilització de la *Lewatit VP OC 1066*. Aquesta era l'única resina neutra de les testades^{III-1}, és a dir, que actuava per simple adsorció massica. Davant de les altres dues resines, amb propietats d'intercanvi iònic, *Lewatit VP OC 1074* i *Lewatit S 6328 A*, es va considerar que aquesta última tenia una major capacitat d'adsorció de components fenòlics del vinagre, el que implicava una disminució més gran en el color, pel que es va decidir continuar amb ella l'estudi de caracterització del comportament.

III-2.3. Estudi del comportament de la resina seleccionada.

Per verificar la capacitat d'adsorció de la resina *Lewatit S 6328 A*, es va orientar la investigació cap al coneixement de tres punts fonamentals. Primer es volia determinar la cinètica d'adsorció, per ajustar el temps de l'operació. Després es volia establir la dosi adequada pel tractament de vinagre blanc i de vi negre. Finalment es volia valorar la capacitat de regeneració de la resina una vegada utilitzada. Amb aquests tres paràmetres es podria confirmar la viabilitat del material per complir l'objectiu principal fixat. Per valorar la cinètica d'adsorció de la resina *Lewatit S 6328 A* es va realitzar una sèrie d'experiments que tenien com a objectiu determinar el temps mínim requerit per arribar a les condicions

d'equilibri. Es va realitzar un control amb carbó en pols activat, per conèixer el comportament d'aquest material davant del vinagre i tenir un valor de referència respecte a la decoloració industrial. Les dosis de carbó es van aplicar seguint les recomanades per la pràctica industrial (5 i 10 g/L per vinagre blanc i negre, respectivament) i es va determinar utilitzar les mateixes per la resina d'intercanvi. El gràfic III-3 mostra l'evolució de l'eficiència de decoloració (DE %) de la resina d'intercanvi respecte al temps. A partir de 48 hores la DE comença a estabilitzar-se, després de les 72 hores d'experimentació, la variació d'aquest paràmetre no és significativa respecte a la desviació estàndard obtinguda. Els diferents punts representats són els obtinguts en diferents experiments.



Si observem la cinètica d'adsorció respecte al percentatge de reducció de l'Índex de Polifenols Totals (IPT), el temps necessari per assolir l'equilibri es troba a partir de les 24 hores per la resina d'intercanvi i de les 12 hores pel carbó activat, tant per vinagre blanc com negre (veure gràfic III-4). A partir dels resultats obtinguts es va determinar establir un temps mínim de 72 hores per a assolir l'equilibri de l'adsorció. Com es va comentar al punt I-2 d'aquesta memòria, l'adsorció massissa està controlada per diferents processos com la difusió

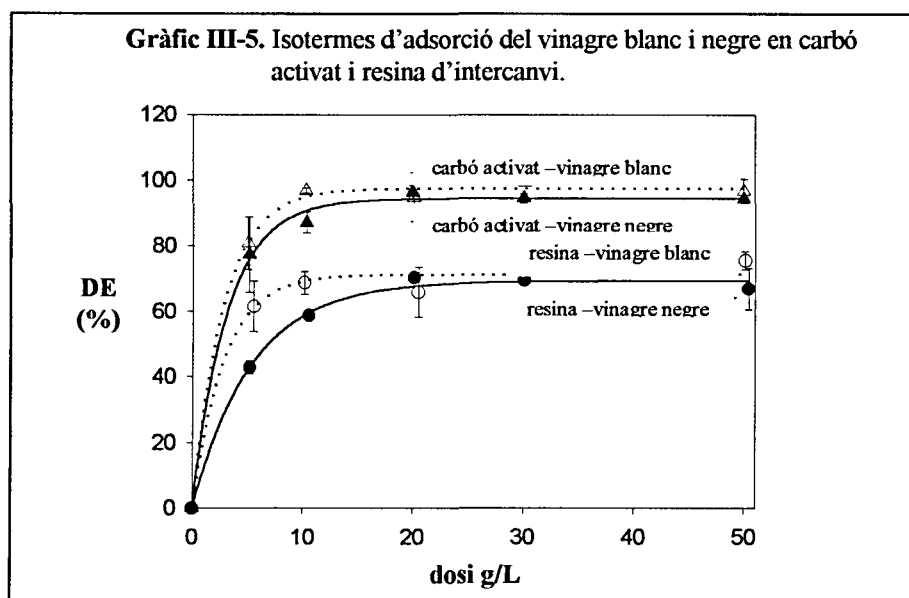
III-1 Les característiques de la resina es poden completar a les pàgines 35 i 36 d'aquesta memòria.

del solut de la solució cap a la pel·lícula superficial de la partícula (difusió de massa o *bulk diffusion*), la difusió des de la superfície cap als centres interns (difusió de superfície o de porus), la difusió des de la pel·lícula cap a la superfície de la partícula (difusió externa) i altres mecanismes fisicoquímics com l'intercanvi d'ions, precipitació o formació de complexos. La difusió de massa no és limitant, si l'agitació és suficient per eliminar la formació de gradients de concentració en la solució. En els dos gràfics anteriors (III-3 i III-4) es pot observar que s'obtenen alts valors d'adsorció en un temps relativament ràpid. La difusió des de la pel·lícula cap a la superfície semblava ser el factor limitant, perquè una vegada s'assolia el valor màxim de reducció del IPT, la decoloració no s'incrementava de forma significant. En aquest cas la difusió de porus no actua com un factor limitant en el procés d'adsorció, recordem que la resina està formada per porus grans. En el carbó activat es dona el mateix procés, ja que per la seva textura en pols, la seva superfície està oberta per adsorbir polifenols. El carbó activat en pols té una capacitat d'adsorció més gran i un comportament cinètic més ràpid perquè té una major superfície de contacte i major accessibilitat que la resina. Aquestes deduccions es confirmen amb els resultats obtinguts a partir de l'isoterma d'adsorció que determina la capacitat d'adsorció, expressada a partir de l'eficiència de decoloració, respecte a la dosi d'adsorbent, com es veurà al gràfic III-5.

Aquesta isoterma d'adsorció es va realitzar per completar l'estudi de la capacitat de decoloració de la resina per a cada vinagre. En aquest cas també es va realitzar un control amb carbó activat. L'isoterma d'adsorció determina l'eficiència de decoloració (DE%) respecte a la dosi de resina després de 72 hores. Els resultats es poden veure al gràfic III-5. Pel vinagre blanc, s'obtenen els resultats màxims de decoloració a partir d'una dosi de 10 g/L, tant pel carbó activat com per la resina d'intercanvi. L'eficiència de decoloració del carbó activat era d'un 29 % més gran que el de la resina, la decoloració era gairebé total. En el vinagre negre, la dosi augmenta fins a 20 g/L en el cas de la resina d'intercanvi i es manté

en 10 g/L en el carbó activat. En aquest cas, la diferència entre la DE del carbó i la resina era d'un 31,8 %. El vinagre negre tractat amb carbó activat perdia pràcticament tot el seu color.

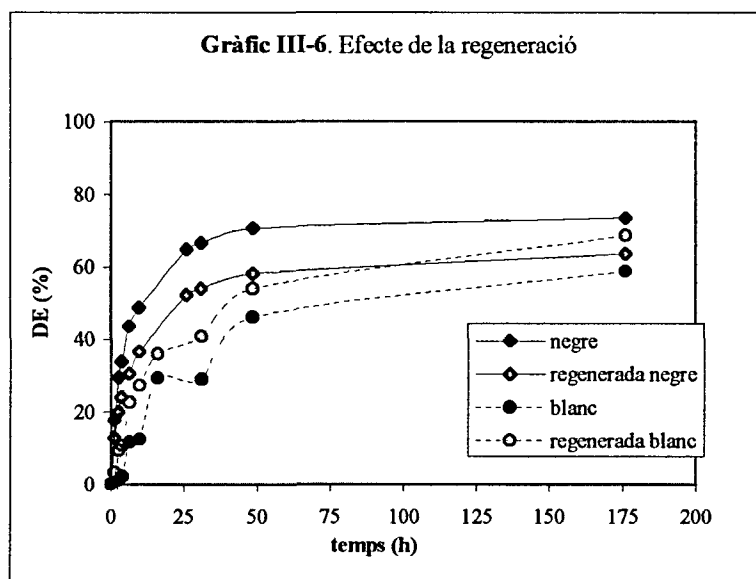
Els perfils de la resina i el carbó són molt similars, pel que es pot concloure que els mecanismes de l'adsorció dels polifenols en ambdós materials també ho seran.



Les resines d'intercanvi tenen la propietat de poder ser regenerades o reactivades (Lyndon, 1996). Recordem que la regeneració de la resina *Lewatit S 6328 A* consisteix en posar-la en contacte amb una solució de clorur de sodi i hidròxid de sodi (de 200 a 400 g/L i 20 a 40 g/L, respectivament) fins a la recuperació del color original d'aquesta. Per valorar el grau de recuperació de la capacitat de la resina es van realitzar un conjunt d'experiments en sèrie. Una vegada realitzada la primera decoloració, tant de vinagre negre com blanc, la regeneració de la resina es duia terme mitjançant un sistema discontinu amb agitació constant. Després d'un rentat amb aigua es va realitzar el segon procés de decoloració. La dosi de resina per la decoloració era de 5 g/L en el vinagre blanc i de 10 g/L en el vinagre negre. La recuperació de la capacitat d'adsorció de la resina referida a la DE (%) va ser d'un

90 % en el cas del vinagre negre i d'un 110 %, en el cas del vinagre blanc, veure gràfic

III-6.



La diferència entre les dues capacitats de recuperació es troba en què el procés de regeneració de la resina utilitzada en el vinagre blanc va ser més efectiu. El temps de regeneració d'ambdós processos va ser igual, però la quantitat de compostos fenòlics a desadsorbir era inferior en el cas de vinagre blanc, pel que la recuperació va ser total i es va donar una reactivació suplementària.

Els resultats obtinguts a la fase I de l'experimentació van determinar que es considerés la resina analitzada adequada per passar a la fase II de l'experimentació, decoloració en continu. Tot i que la capacitat de decoloració de la resina era inferior a la del carbó activat en pols, el resultat final era satisfactori a nivell visual ja que s'eliminaven els colors grocs foscos i s'aconseguia un color final estable.

III-3. Operacions en continu amb la resina *Lewatit S 6328 A*.

Després de comprovar que la resina tenia un comportament adequat per la decoloració de vinagres en sistema discontinu es va dissenyar el canvi del tractament a sistema en continu. El plantejament d'aquesta segona fase de l'experimentació es fonamentava en el coneixement dels factors que afecten al procés. Aquests són el tipus de vinagre a decolorar (blanc i negre), pel diferent contingut polifenòlic, i el temps de pseudocontacte^{III-2} (t_{pc}) entre vinagre i resina. Aquest últim depèn de la quantitat de resina empacada en la columna (massa o volum) i del cabal d'entrada (Q_e) en aquesta. El primer objectiu de la recerca va ser determinar les condicions òptimes del procés, estudiant l'eficàcia de decoloració de diferents vinagres en una columna d'escala petita. El segon objectiu era comprovar la regeneració de la resina empacada dins de la columna. Una vegada s'haguessin establert les condicions òptimes, s'augmentaria l'escala dins del laboratori per verificar els resultats aconseguits.

III-3.1. Experiments d'escala de laboratori nº1.

En la realització d'aquests experiments es va utilitzar l'equip experimental descrit a la pàgina 44 d'aquesta memòria, amb la columna nº1. Les diferents condicions de procés es presenten a la taula III-1 per a cada tipus de vinagre.

Es van variar tots els possibles factors que podien afectar al procés per tenir una visió global dels paràmetres que l'afecten. La valoració de la capacitat de la resina regenerada, realitzada conjuntament a les proves anteriors era fonamental per verificar la viabilitat del procés de decoloració.

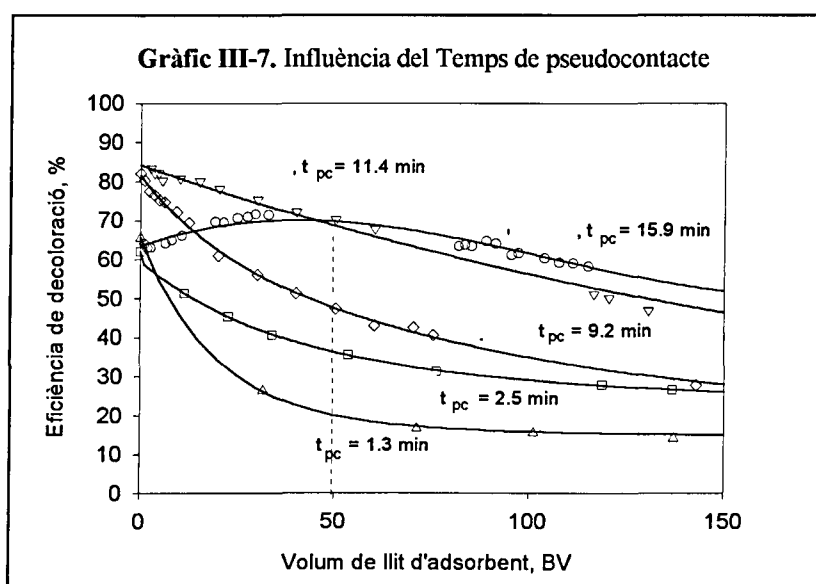
^{III-2} El temps de pseudocontacte es defineix com la relació entre el volum de resina empacada a la columna i el cabal d'entrada a la columna. Pàgina 49, capítol de Materials i Mètodes d'aquesta memòria.

Taula III-1. Condicions de treball de l'experimentació en continu a escala n°1

	ESTAT	Lewatit S 6328 A		CONDICIONS OPERACIÓ	
		MASSA (g)	VOLUM (mL)	Q _e (mL/min)	t _{pc} (min)
NEGRE	Nova	3,0	2,8	2,24	1,3
	Nova	6,0	5,7	2,27	2,5
	Nova	16,8	15,8	1,72	9,2
	Nova	37,9	35,7	2,25	15,9
	Regenerada	3,0	2,8	2,26	1,2
	Regenerada	6,0	5,7	2,26	2,5
	Regenerada	16,8	15,8	1,39	11,4
BLANC	Nova	6,0	5,7	1,14	5,0
	Nova	6,0	5,7	2,26	2,5
	Nova	12,0	11,3	2,28	5,0
	Nova	12,0	11,3	2,32	4,9
	Regenerada	6,0	5,7	2,26	2,5
	Regenerada x 2	6,0	5,7	2,26	2,5
	Regenerada	12,0	11,3	4,62	2,5

▪ **Resultats en vinagre negre.**

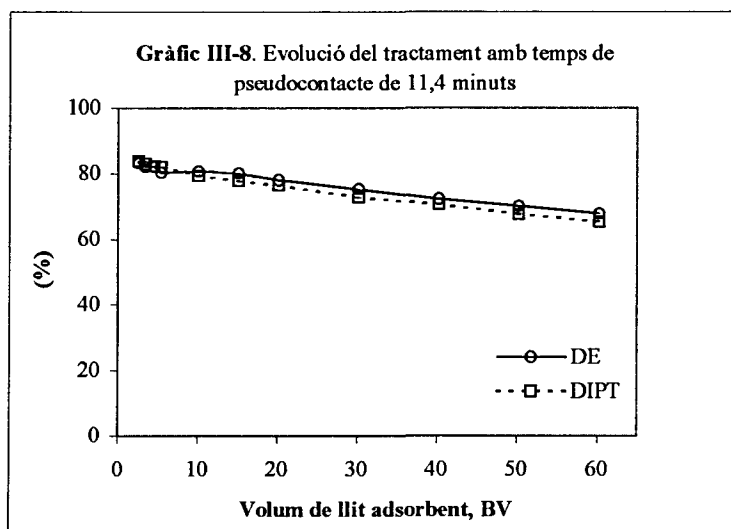
En l'estudi de l'influència del temps de pseudocontacte i l'eficiència de decoloració (DE %) es pot concloure afirmant que un increment en aquest paràmetre implica un increment en l'eficiència de decoloració (veure gràfic III-7). En aquest tipus de vinagre



l'eficiència de decoloració és màxima a valors de t_{pc} entre 11 i 16 minuts. En l'experiment on té un valor de 11,4 minuts, la DE mesurada en el vinagre tractat, quan el volum és

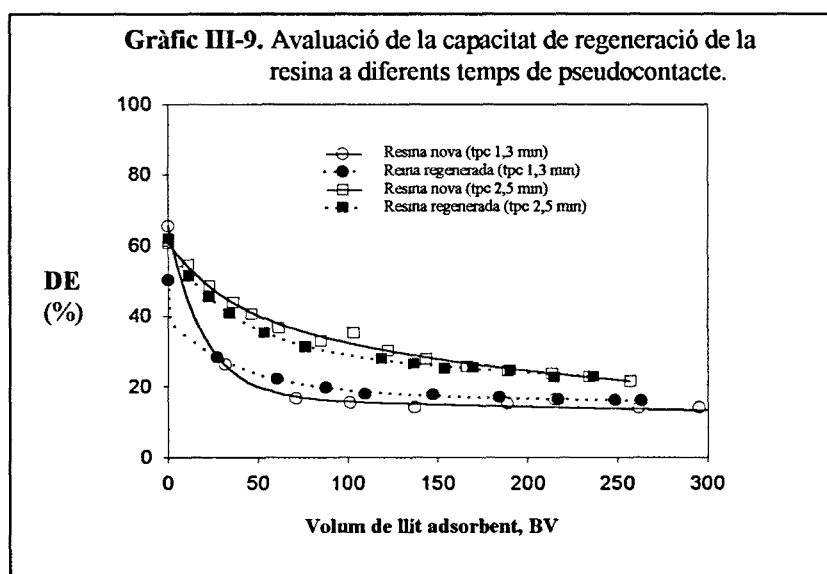
equivalent a 50 Bed Volumes (BV)^{III-3}, va ser d'un 70 %. Aquest valor de Bed Volume seria equivalent a una dosi de resina de 20 g/L, comparant el resultat obtingut de DE % en continu i l'aconseguit en sistema discontinu (veure gràfic III-5). A partir d'aquesta relació es pot assumir que els processos continus poden assolir la màxima decoloració, si el temps de pseudo contacte és l'adequat.

L'experiment a 11,4 minuts de temps de pseudocontacte estava realitzat amb resina regenerada, pel que es va comprovar que la capacitat de la resina en ser regenerada era satisfactòria. Al gràfic III-8 podem veure l'evolució de l'eficiència de decoloració i de la disminució l'Índex de Polifenols Totals durant aquest experiment.



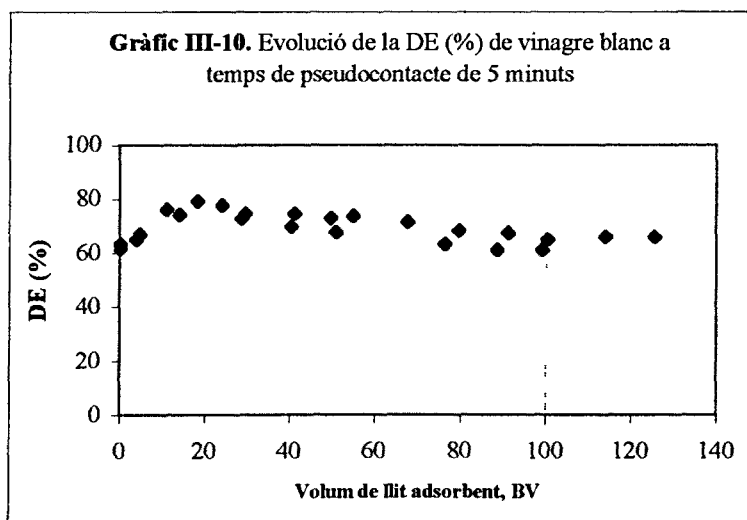
Paral·lelament a la determinació del temps de pseudocontacte òptim pel procés es va verificar la capacitat de regeneració de la resina, mesurant la capacitat de recuperació de l'eficiència de decoloració. Al gràfic III-9 podem comprovar que pels temps de pseudocontacte de 1,3 i 2,5 minuts s'arriba als mateixos nivells d'eficiència amb la resina regenerada.

^{III-3} Recordem que el Bed Volume (BV), o volum de llit adsorbent, es defineix com el volum de vinagre tractat dividit pel volum de resina empaçada en la columna. Pàgina 49 del capítol de Materials i Mètodes d'aquesta memòria.



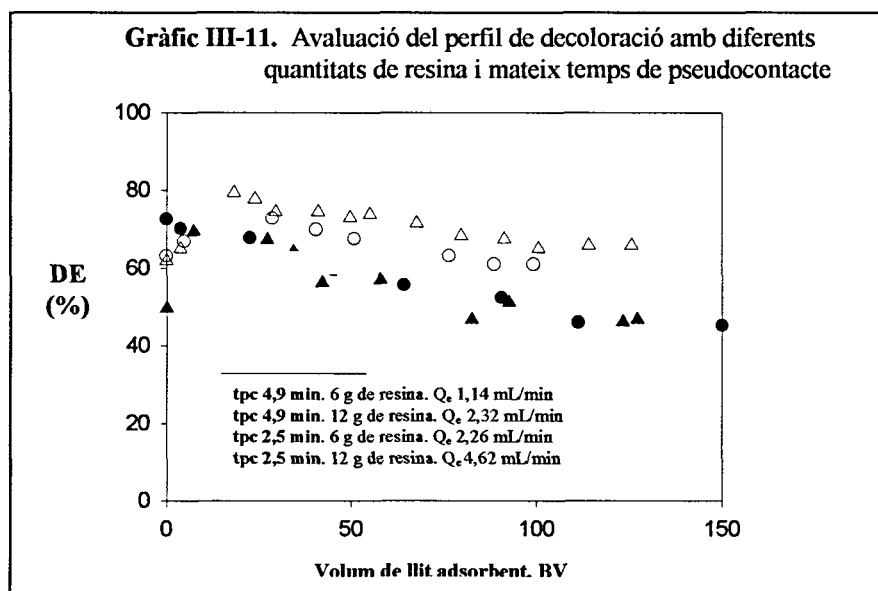
▪ Resultats en vinagre blanc.

Els vinagres blancs mostren una tendència similar. La màxima eficiència de decoloració es va assolir a un temps de pseudocontacte de 5 minuts (veure gràfic III-10). En aquest cas, la DE mesurada en el vinagre tractat, quan el volum és equivalent a 100



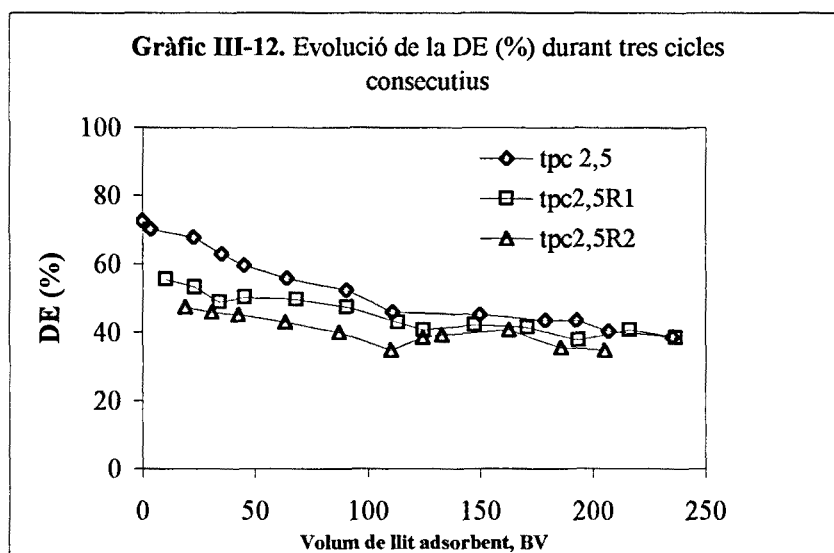
Bed Volumes, va ser d'un 68 %, equivalent, comparant als resultats obtinguts en discontinu, a una dosi de resina de 10 g/L, veure gràfic III-5.

Per verificar si el temps de pseudocontacte és el factor principal que condiciona l'eficiència de decoloració es comparen els resultats obtinguts en experiments d'igual t_{pc} però, diferents cabals o quantitats de resina (veure gràfic III-11). Els resultats ens mostren



que les diferències no són prou significatives per considerar que hi ha un altre factor principal que determini l'eficiència de decoloració del procés.

La comprovació de la capacitat de regeneració de la resina també era necessària per verificar la possibilitat d'utilitzar-la en diferents cicles de tractament en vinagre blanc. En aquest cas es va comparar l'eficiència de decoloració de tres cicles de treball amb la mateixa resina amb un temps de pseudocontacte de 2,5 minuts. Els dos cicles de regeneració es van realitzar d'igual forma i aplicant les condicions explicades al capítol de mètodes d'aquesta memòria. Durant el primer cicle de treball es va arribar a una DE (%) d'un $46 \% \pm 0,3 \%$ a 111,1 BV. Al segon, aquest valor era d'un $43 \% \pm 0,3 \%$ a 113,5 BV. Finalment, al tercer cicle, per un valor de 110,2 BV obteníem una DE (%) de $35 \% \pm 0,3 \%$. És a dir, durant els processos de regeneració l'eficiència es va reduir en un 10 %. Al gràfic III-12 es representen els perfils obtinguts durant la realització dels tres cicles de decoloració.



Davant de la pèrdua d'eficiència de decoloració, cal comentar la necessitat de conèixer el procés de regeneració per a que aquest sigui efectiu d'una forma total. Els compostos fenòlics fixats a la resina han de ser desadsorbits completament per assolir la seva recuperació. Pel que les condicions de la regeneració (cabal d'entrada, concentració de productes regenerants i temps d'aplicació) han de ser avaluades en cada cicle, depenen de la concentració de compostos fenòlics adsorbits.

A partir dels resultats obtinguts pel vinagre negre i blanc es va decidir continuar el desenvolupament de la tècnica. Un increment d'escala a nivell de laboratori ens permetria verificar els resultats obtinguts a escala petita, a més de comprovar com afecta el procés a les característiques del vinagre.



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

TARRAGONA

***DECOLORACIÓ DE VINAGRES
MITJANÇANT TORRES DE
REBLIMENT***



Memòria presentada per

ISABEL ACHAERANDIO PUENTE

per optar al grau de Doctor en Enologia



2000

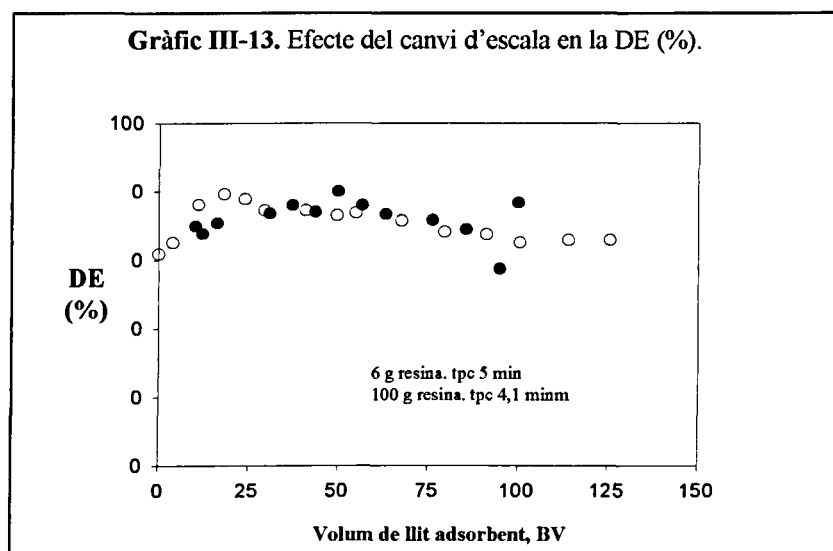
III-3.2. Experimentació a escala de laboratori nº 2.

En la realització d'aquest apartat es va utilitzar l'equip experimental descrit a la pàgina 45 del capítol de Materials i Mètodes d'aquesta memòria. Primerament l'objectiu a assolir era testar l'influència del canvi d'escala del procés. Això es va aconseguir reproduint un dels experiments realitzats a escala nº1 en aquesta nova escala. A la taula III-2 es representen les condicions establertes per aquest canvi d'escala predissenyat.

Taula III-2. Condicions de l'experimentació per assumir el canvi d'escala.

	Diàmetre intern de la columna (mm)	Pes de resina (g)	Volum de resina (mL)	Q _e (mL/min)	t _{pc} (min)
Escala nº1	15	6,0	5,7	1,14	5,0
Escala nº2	50	100	94,3	23	4,1

Els resultats d'aquest canvi d'escala, que representa un increment d'un factor 16,67 respecte a l'escala petita, mostren que els perfils de l'eficiència de decoloració en ambdues columnes són pràcticament iguals (veure gràfic III-13). A l'escala nº1 la DE (%) assoleix valors de 71 % ± 0,3 % i 68 % ± 0,3 % quan el volum de vinagre tractat era de 50 BV i 125 BV, respectivament. Per la columna d'escala nº 2 es va obtenir un valor de la DE (%) d'un 73 % ± 0,3 % per un volum tractat equivalent a 100 BV.



Els resultats obtinguts mostren que un increment en el diàmetre de la columna no té un efecte significatiu sobre l'eficiència de decoloració, si el temps de pseudocontacte és manté igual.

Una vegada comprovat que el canvi d'escala no tenia efecte en el poder decolorant de la resina, els objectius de l'experimentació realitzada en aquesta escala era la fixació de les condicions òptimes d'operació, l'estudi del comportament de la resina després de múltiples cicles de treball, el coneixement d'una forma més efectiva l'eliminació selectiva dels diferents compostos fenòlics per part de la resina i (com es descriurà a l'apartat III-4) l'efecte del tractament sobre la qualitat del vinagre. Tots aquests propòsits eren determinants per la posterior aplicació de la tècnica a escala pilot.

Per l'estudi de la fixació de les condicions òptimes d'operació es va realitzar un conjunt d'experiments a diferents temps de pseudocontacte, mantenint la quantitat de resina a la columna, variant el cabal d'entrada. Es va valorar l'eficiència de decoloració (DE %) i la disminució de l'índex de polifenols total (DIPT %) La resina era regenerada entre experiment i experiment, pel que paral·lelament coneixíem la capacitat de regeneració d'aquesta. La regeneració es realitzava a partir de les condicions descrites a l'apartat de materials i mètodes d'aquesta memòria (pàgina 48). Els resultats obtinguts per les diferents condicions de treball es troben descrites a la taula III-3. Segons els resultats presentats en aquesta taula, les condicions del procés de regeneració de la resina són un factor a ajustar per aconseguir la recuperació total de la capacitat d'adsorció dels compostos fenòlics. En el primer procés de regeneració, aquesta recuperació no va ser tant efectiva com en el segon.

En l'escala nº2 els valors de temps de pseudocontacte de l'ordre de 5 i 15 minuts són similars als obtinguts a l'escala 1 perquè la decoloració de vinagres blancs i negres sigui eficient, respectivament.

Taula III-3. Influència del temps de pseudocontacte en l'eficàcia del tractament

ESCALA n ^o 2	Resina (mL)	Estat de la resina	Q _e (mL/min)	t _{pc} (min)	Mostra sortida	DE ± se ^{III-4} (%)	DIPT ± se ^{III-4} (%)
Vinagre blanc	94,3	Nova	19,6	5,1	50,0 BV	80,0 ± 0,3 %	51,85 ± 0,3 %
					100,1 BV	76,7 ± 0,3 %	48,15 ± 0,3 %
Vinagre blanc	94,3	Regenerada	23	4,1	50,4 BV	57,9 ± 0,3 %	65,7 ± 0,3 %
Vinagre negre	94,3	Regenerada x 2	5,70	16,6	45,8 BV	75,5 ± 0,3 %	65,2 ± 0,3 %

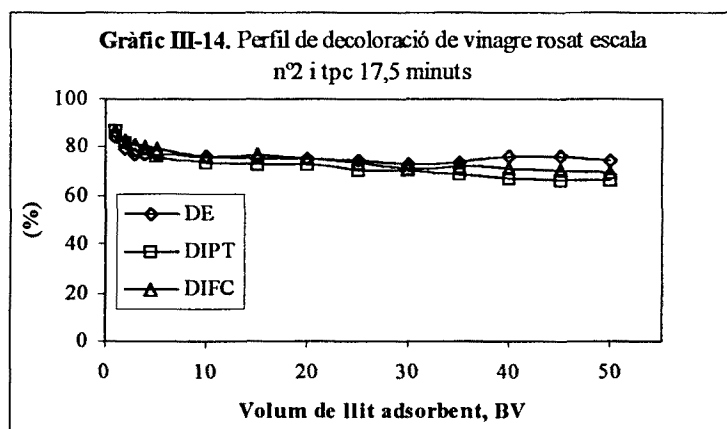
Per analitzar el comportament de la recuperació de la capacitat de la resina després del cicle de regeneració, es va plantejar fer una sèrie d'experiments que reproduïssin les condicions d'operació. Aquestes es van fixar en un temps de residència de 17,5 minuts, un cabal de 5,4 mL/min i una quantitat de resina constant en la columna de 100 g (o 94,3 mL). Es van realitzar vuit nous cicles, pel que la resina va ser utilitzada un total de deu vegades, (veure taula III-4). Durant la realització d'aquests experiments es va mesurar la DE (%), la DIPT (%) i la disminució de l'índex de Folin-Ciocalteu (DIFC %). A més es van analitzar les característiques fisicoquímiques dels vinagres emprats i tractats (dades presentades a l'apartat III-4 d'aquest capítol), així com l'evolució dels diferents components fenòlics identificats.

Taula III-4. Disseny de l'experimentació que avalua la capacitat de recuperació de la resina

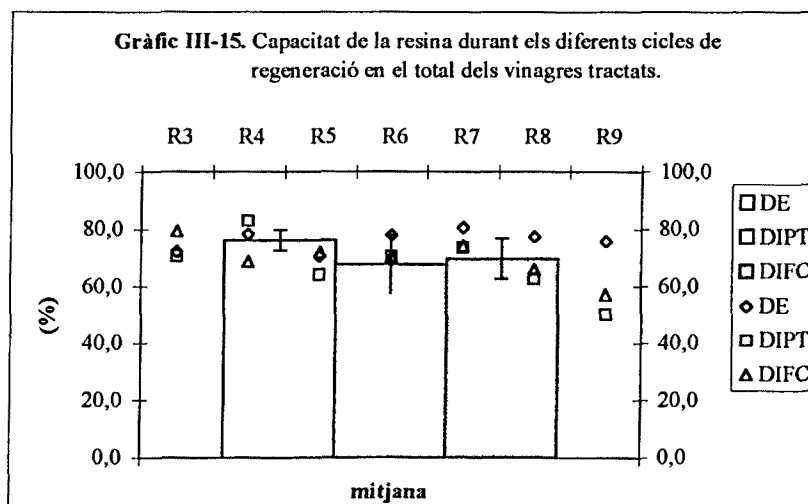
ANÀLISI EXPERIMENTAL			
Cicle N	Resina nova	Vinagre blanc	Perfil de decoloració i evolució dels fenols
Cicle R1	Regenerada x 1	Vinagre blanc	Perfil de decoloració i evolució dels fenols
Cicle R2	Regenerada x 2	Vinagre negre	Perfil de decoloració
Cicle R3	Regenerada x 3	Vinagre negre	Perfil de decoloració, DIFC, FQ i fenols
Cicle R4	Regenerada x 4	Vinagre negre	Perfil de decoloració, DIFC, FQ i fenols
Cicle R5	Regenerada x 5	Vinagre negre	Perfil de decoloració, DIFC, FQ i fenols
Cicle R6	Regenerada x 6	Vinagre negre	Perfil de decoloració, DIFC, FQ i fenols
Cicle R7	Regenerada x 7	Vinagre negre	Perfil de decoloració, DIFC, FQ i fenols
Cicle R8	Regenerada x 8	Vinagre negre	Perfil de decoloració, DIFC, FQ i fenols
Cicle R9	Regenerada x 9	Vinagre blanc	Perfil de decoloració, DIFC, FQ i fenols

^{III-4} Error estandar (se) obtingut a partir del càlcul de la desviació estandar de la lectura de la densitat òptica a diferents longituds d'ona.

El perfil de decoloració del vinagre negre, avaluat a partir dels paràmetres de DE, DIPT i DIFC, es presenta al gràfic III-14. El temps de pseudocontacte del procés era de 17,5 minuts i la resina havia treballat en tres cicles anteriors. Els resultats aquí presentats són similars en els sis cicles posteriors al presentat. El valor de la DE a 50 BV era de $74,3 \% \pm 0,3 \%$, el valor de la DIPT era de $66,7 \% \pm 0,3 \%$ i el valor de la DIFC era de $70 \% \pm 0,2 \%$. El perfil de disminució dels compostos fenòlics, paral·lel al de la DE(%), confirma que la disminució de color es deu a l'adsorció d'aquests compostos.



La comparació entre els diferents resultats obtinguts als vinagres tractats en aquesta sèrie d'experiments es representen al gràfic III-15. El valor mitjà de l'eficiència de



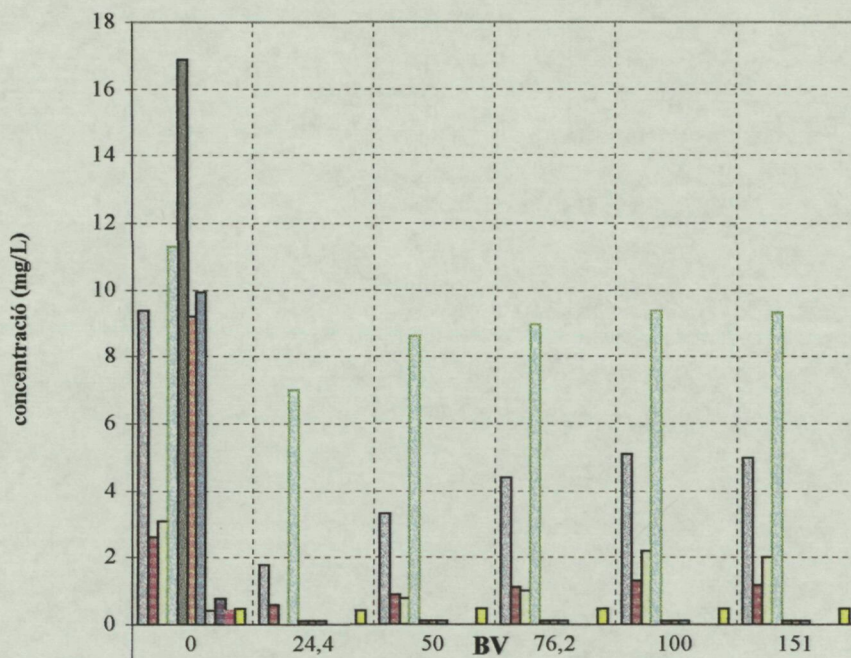
decoloració (mitjana \pm sd) correspon a un $76,1 \% \pm 3,5 \%$, l'equivalent al de la disminució

de l'índex de polifenols total és de $67,8 \% \pm 10,2 \%$ i el mateix per la disminució de l'Índex de Folin-ciocalteu és de $69,7 \% \pm 7,0 \%$.

Les dades anteriors mostren que la capacitat de recuperació de la resina després d'un cicle de regeneració és gairebé total, els resultats aconseguits són força positius. De tota manera, s'ha d'aconseguir ajustar les condicions de regeneració després de cada cicle de decoloració (cada vinagre té un contingut fenòlic diferent) per assolir la màxima recuperació. Les dades anteriors de valoració de la capacitat de regeneració de la resina es confirmen quan es valora la totalitat del vinagre tractat.

Després de determinar que el procés era viable a nivell de la decoloració global, es volia conèixer la possible adsorció selectiva de la resina *Lewatit S 6328 A* davant dels diferents components fenòlics del vinagre i d'altres components. Els components fenòlics identificats mitjançant HPLC (Materials i Mètodes, pàgina 52) en vinagre blanc van ser l'àcid gàl·lic, protocateic, l'àcid t-caftàric, l'àcid c-cutàric, l'àcid t-cutàric, l'àcid fertàric, l'àcid t-cafeic, l'àcid p-Cumàric, la catequina, l'epicatequina i un derivat de quercitina. L'adsorció dels components fenòlics durant el procés experimental es representa al gràfic III-16.

Gràfic III-16. Evolució dels compostos fenòlics de vinagre blanc en un cicle d'operació amb un temps de pseudocontacte de 5,10 minuts



	0	24,4	50	BV 76,2	100	151
■ gàl·lic	9,4	1,8	3,3	4,4	5,1	5
■ protocateic	2,6	0,6	0,9	1,1	1,3	1,2
□ catequina	3,1	0	0,8	1	2,2	2
■ epicatequina	11,3	7	8,6	9	9,4	9,3
■ t-caftàric	16,9	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
■ c-cutàric	9,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
■ t-cutàric	9,9	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
□ fertàric	0,4	0	0	0	0	0
■ t-cafeic	0,8	0	0	0	0	0
■ p-cumàric	0,4	0	0	0	0	0
■ deriv quercetina	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5

L'evolució de l'adsorció dels compostos fenòlics majoritaris (àcid gàl·lic, epicatequina, i els àcids cinàmics (àcid t-cafàric, àcid c-cutàric i àcid t-cutàric) no es dona d'igual forma. L'àcid gàl·lic no té una adsorció constant durant l'experiment. És adsorbit en un 80,9 % per la resina en la primera etapa de l'experimentació (entre 0 i 24,4 BV), en la segona etapa, aquest percentatge disminueix a un valor de 64,9 % (entre 24,4 i 50 BV), posteriorment disminueix a un valor de 53,2 % (entre 50 i 76,2 BV) i s'estabilitza a partir

dels 76,2 BV a un valor aproximat del 46 %. L'epicatequina s'adsorbeix en un 38,1 % entre 0 i 24,4 BV, aquesta adsorció és més baixa i estable a partir dels 50 BV, ja que oscil·la entre un 16,8 % i 17,7 %. El grup dels àcids cinàmics és el que té major afinitat per la resina. La seva adsorció és constant durant l'experimentació i assoleix un valor aproximat del 99 %. Aquest grup de compostos té una influència clara en els processos d'oxidació no enzimàtica que es donen durant la criaçna del cava (Lamuela-Raventós *et al.* 2000), pel que en condicions de criaçna i conservació del vinagre, la seva eliminació evitaria l'aparició de colors daurats i l'enfosquiment. S'ha de comentar que el derivat de la quercetina no s'adsorbeix durant el procés.

III-3.3. Experiments d'escala pilot.

Després dels resultats obtinguts a escala de laboratori nº 2 que confirmaven els objectius proposats per l'aplicació de la tècnica en continu, la realització de diferents experiments a escala pilot en una planta industrial per valorar l'efecte del canvi d'escala i la possibilitat real d'aplicació de les resines d'intercanvi.

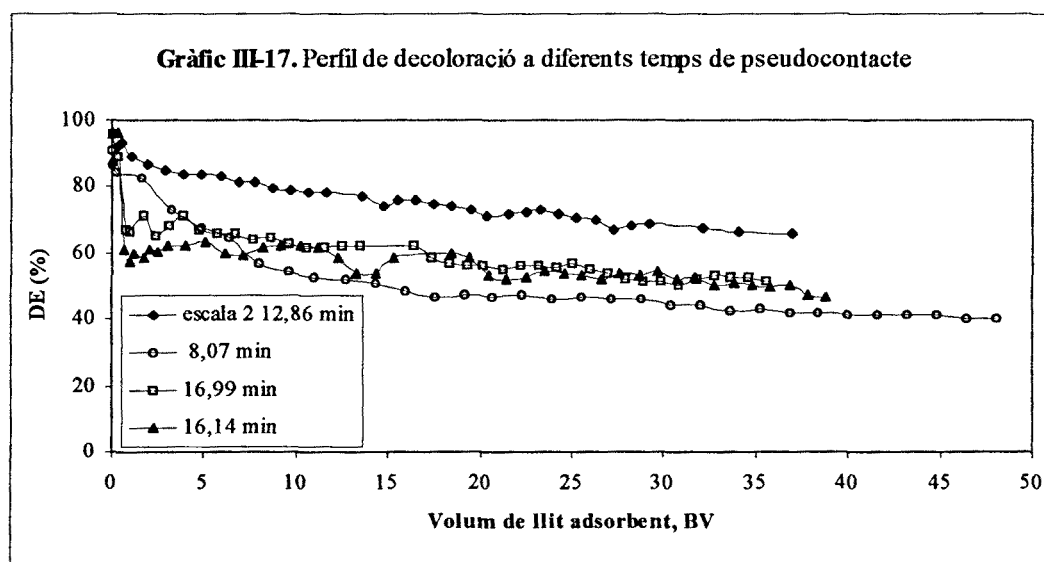
El disseny de l'equip pilot es va realitzar a partir de la transformació de les condicions òptimes de l'escala nº 2 a una nova escala. Aquesta s'incrementava en un factor de 161,4 respecte a l'anterior. La descripció d'aquest equip es troba a la pàgina 46 del capítol de Materials i Mètodes. L'experimentació es va plantejar a partir del coneixement de l'efecte del canvi d'escala realitzat. Per això es van realitzar proves paral·leles amb el mateix vinagre control. A la taula III-5 trobem les condicions dels diferents experiments realitzats.

Taula III-5. Experimentació realitzada a escala pilot i per verificar el canvi d'escala.

VINAGRE	Diàmetre columna (mm)	Volum de resina (mL)	Estat de la resina	Q_e (mL/min)	t_{pc} (min)	ANÀLISI EXPERIMENTAL
Blanc oxidat	50	94,3	R10	7,78	12,9	Perfil de decoloració
Blanc oxidat	50	205,9	Nova	7,8	28,1	Perfil de decoloració
Blanc oxidat	254	15230	Nova	2000	8,1	Perfil de decoloració, DIFC, FQ, fenols i estudi de la densitat òptica a 320 nm
Blanc oxidat	254	15230	R1	950	17,0	Perfil de decoloració, DIFC, FQ i fenols i estudi de la densitat òptica a 320 nm
Blanc oxidat	254	15230	R2	1000	16,1	Perfil de decoloració, DIFC, FQ, fenols i estudi de la densitat òptica a 320 nm
Blanc	254	15230	R3	952,3	16,9	Perfil de decoloració, DIFC, FQ i fenols i estudi de la densitat òptica a 320 nm

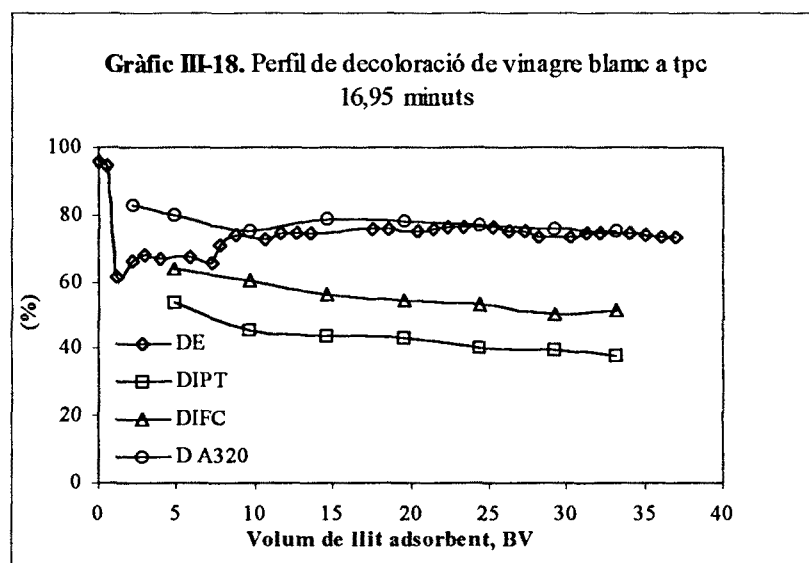
Recordem que el vinagre blanc es considerava oxidat, perquè presentava un color groc-marronós molt significatiu. El valor de l'intensitat colorant modificada (ICM) oscil·lava entre 0,487 i 0,635 on la densitat òptica a 420 nm ho feia entre 0,315 i 0,408.

La dificultat de tractar amb un vinagre oxidat, amb un elevat contingut de polifenols, va fer que els resultats de decoloració obtinguts a escala pilot no fossin reproduïbles amb l'escala de laboratori nº2 (veure gràfic III-17 De tota manera els percentatges d'eficiència de decoloració (DE %) aconseguits són satisfactoris si considerem el vinagre amb el que es va treballar.

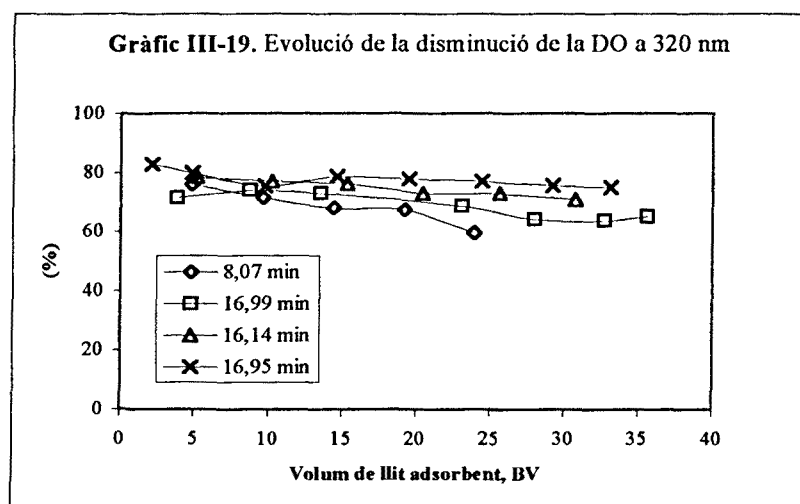


La capacitat de regeneració a escala pilot va ser satisfactòria, ja que els perfils de decoloració obtinguts en els diferents cicles d'operació eren reproduïbles. El resultat obtingut amb la resina davant d'un vinagre blanc estàndard (ICM de 0,326 i DO 420 de 0,234) va ser positiu. La DE (%) obtinguda en aquest cas, recordem que la resina utilitzada havia sofert de tres cicles de regeneració, va ser d'un $75,5 \% \pm 0,3 \%$ en el vinagre tractat. El perfil de decoloració conjuntament amb la reducció de l'Índex de Polifenols Totals, la disminució de l'Índex de Folin-Ciocalteu i la disminució de la densitat òptica a 320 nm es representa al gràfic III-18.

Si s'analitzen els perfils d'eliminació del gràfic III-18, veiem que el contingut de polifenols disminueix de diferent forma depenen del paràmetre que s'avalua. La disminució de la DE i la DO 320 és gairebé similar, mentre que la DIFC es troba al voltant del 60 % i la DIPT és d'un 45 %.



Un dels paràmetres que es va voler valorar, degut a l'elevat contingut de polifenols, era la disminució de la densitat òptica a 320 nm (DDO320), corresponen a l'absorbància màxima dels hidroxicinamats (Lamuela-Raventós, *et al.* 2000). El resultat era força positiu, el percentatge de disminució era elevat (d'un 60 % a 80 %) i gairebé independent del tipus de vinagre tractat, veure gràfic III-19.



III-4. Efecte del tractament d'adsorció en la qualitat del vinagre.

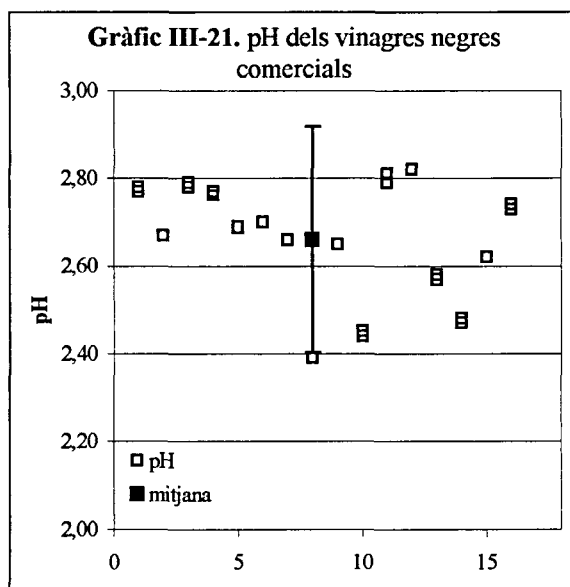
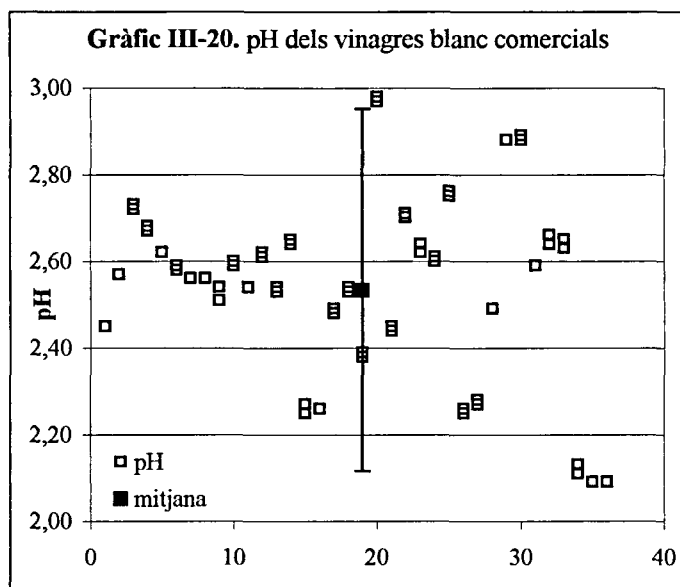
Després de l'avaluació de la decoloració dels vinagres tractats, era necessari analitzar l'efecte del tractament amb la resina *Levatit S 6328 A* sobre la qualitat del vinagre. En una anàlisi simple, s'aconseguia una millora visual i gustativament no s'apreciaven diferències. Era imprescindible, però, conèixer com afectava el tractament de decoloració als diferents paràmetres fisicoquímics que caracteritzen el vinagre. Per establir un estàndard de qualitat del vinagre de vi, es va decidir analitzar diferents vinagres comercials i, a partir del model de qualitat obtingut, verificar si els vinagres decolorats el complien. A més de la comprovació dels valors obtinguts a partir de la normativa vigent i la bibliografia.

III-4.1. Caracterització fisicoquímica de diferents vinagres comercials.

Les diferents mostres de vinagre de vi (blanc i negre) i el conjunt de paràmetres analitzats es troben descrits al capítol de Materials i Mètodes d'aquesta memòria. L'anàlisi dels resultats analítics obtinguts es basa en el coneixement de l'interval de valors de cada paràmetre per les mostres analitzades. Aquest interval el determina la mitjana de tots els valors \pm dues vegades la desviació estàndard^{III-5}. La distribució de les mostres dins d'aquest interval ens dona la idea de la dispersió de les mostres. Aquesta valoració es va realitzar de forma independent pel vinagre blanc i negre. Es van utilitzar altres classes de vinagre (remolatxa, melasses i sidra) per verificar aquests intervals determinats. Seguidament es presenten els gràfics de distribució de resultats per a cada paràmetre analitzat. També s'inclouen els resultats obtinguts en les relacions entre paràmetres analítics proposades per la normativa espanyola (*Presidencia del Gobierno*, 1973) per verificar la qualitat del vinagre.

^{III-5} El valor assignat per a cada paràmetre es calcula quan la distribució dels resultats pot ser considerada com a molt propera a una distribució normal, el tractament estadístic exclourà els valors extrems que estan fora de l'interval definit pel valor mig \pm dues desviacions estàndards.

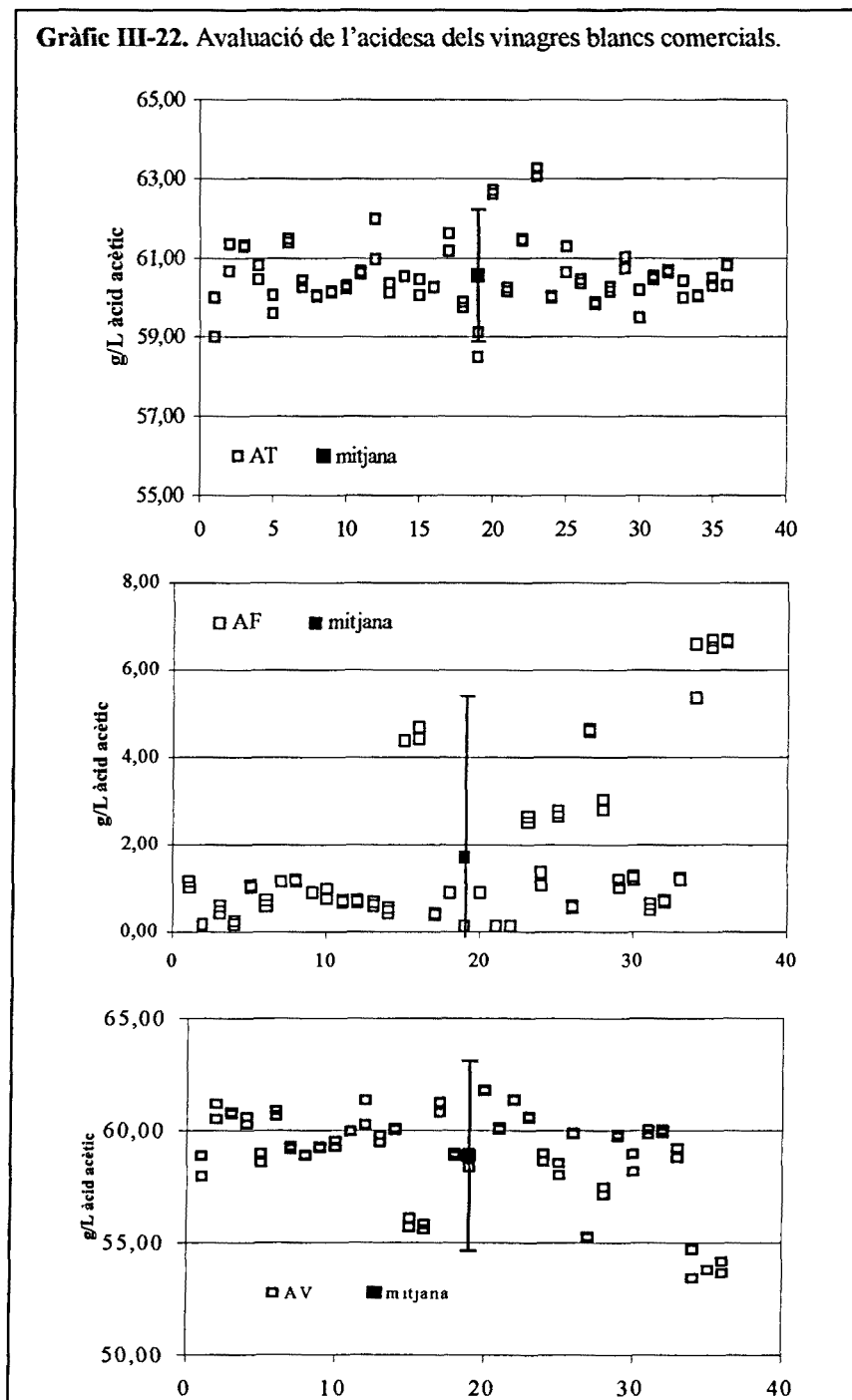
Als gràfics III-20 i III-21 trobem els resultats obtinguts en l'anàlisi del pH de vinagre blanc i negre, respectivament. L'interval assolit per les mostres és de $2,53 \pm 0,42$ unitats de pH pel vinagre blanc i $2,66 \pm 0,26$ unitats de pH en el vinagre de vi negre.

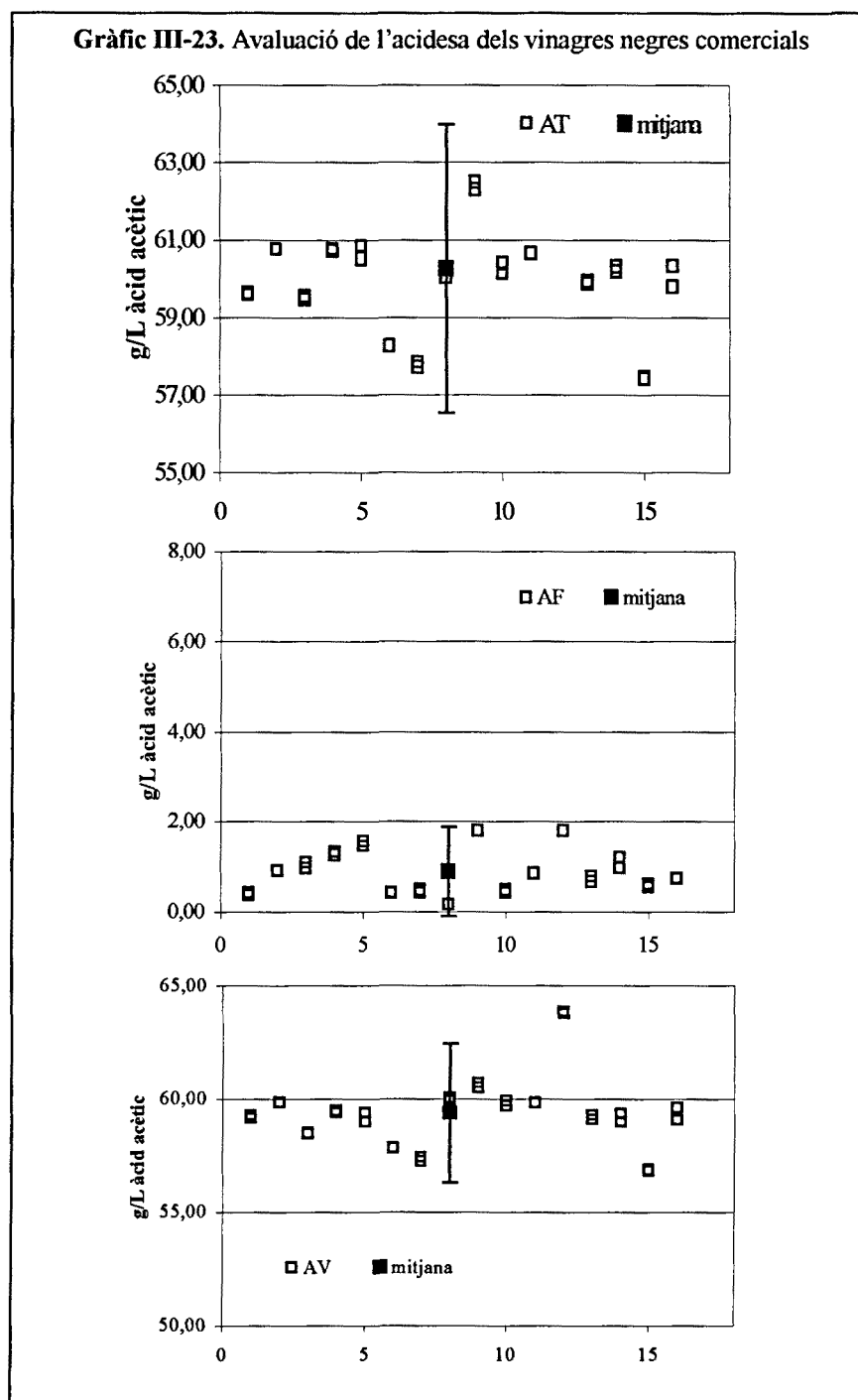


La representació de les mostres del vinagre blanc ens mostra que la majoria d'elles es troba entre 2,40 i 2,80 aproximant-se a un valor de 2,60. En el cas del vinagre negre, aquesta distribució és més estreta, els valors de la majoria es troben entre 2,60 i 2,80. Si es comparen els resultats obtinguts amb els estàndards de qualitat proposat pels diferents autors (pàgina 8 del capítol d'Introducció d'aquesta memòria) no es troben discrepàncies, ja que es troben valors d'entre 2,60 i 2,80 (Guzmán, 1998) i entre 2,86 i 2,91 (Gerbi *et al.* 1992). Els valors extrems de pH, a partir dels que se suposa adulteració, són 2,0 i 2,9 (Guzmán, 1998), el primer indicaria l'existència d'àcids minerals (sulfúric, clorhídric i nítric) i el segon una dilució excessiva. En les mostres analitzades no es troba cap valor fora d'aquest rang, de tota manera, en vinagres blancs hi ha algunes mostres que si apropen.

La valoració de l'acidesa del vinagre inclou tres paràmetres fonamentals, l'acidesa total (AT), o grau acètic (si s'expressa en grams d'acètic respecte a 100 grams de producte), l'acidesa fixa (AF), contingut d'àcids no volàtils i l'acidesa volàtil (AV), diferència entre

acidosa total i fixa. La representació gràfica dels tres paràmetres es troba als gràfics III-22 i III-23. Els intervals aconseguits per les mostres comercials analitzades de vinagre blanc van ser, per l'acidosa total de $60,55 \pm 1,67$ g/L d'àcid acètic, per l'acidosa fixa $1,68 \pm 3,73$ g/L d'àcid acètic i per l'acidosa volàtil $58,87 \pm 4,23$ g/L d'àcid acètic. En el cas del vinagre de vi negre els valors eren d'un $60,25 \pm 3,72$ g/L d'àcid acètic per l'acidosa total, $0,88 \pm 0,99$ g/L d'àcid acètic per l'acidosa fixa i $59,37 \pm 3,06$ g/L d'àcid acètic per l'acidosa volàtil.

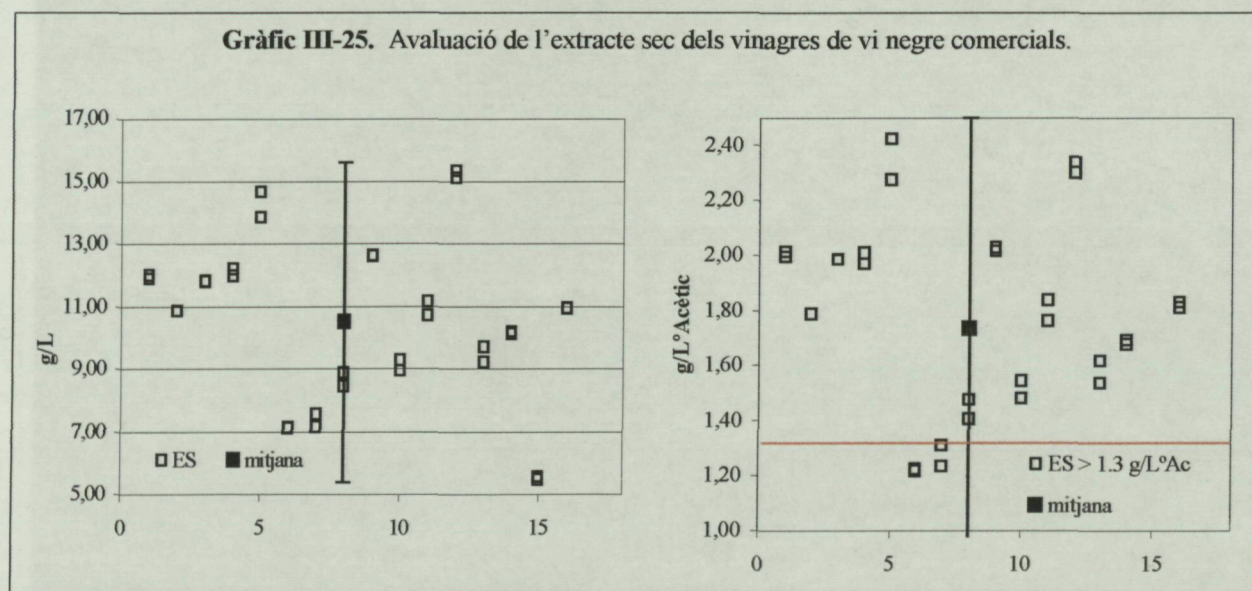
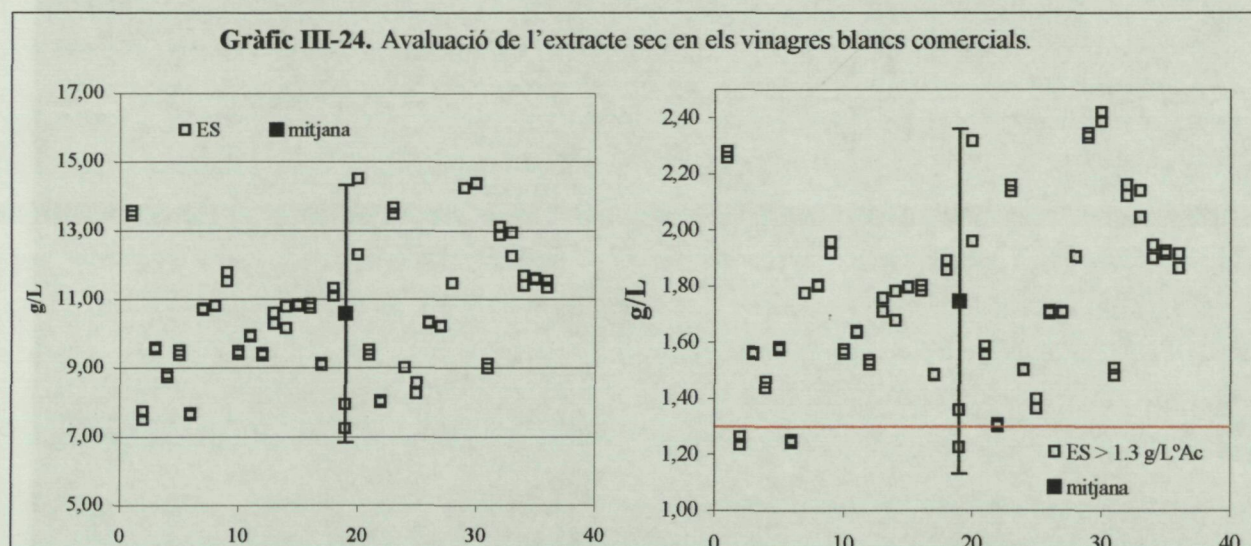




Els valors d'acidesa total en els vinagres blancs i negres es troben majoritàriament al voltant de 60 g/L. Trobem algunes mostres que no arriben als 60 g/L encara que tots els vinagres analitzats indiquen en la seva etiqueta aquest contingut. De tota manera, a nivell qualitatiu, compleixen amb les indicacions donades pels diferents autors. En el cas de l'acidesa fixa trobem, en els vinagres blancs, una major dispersió. Tot i que la majoria de les

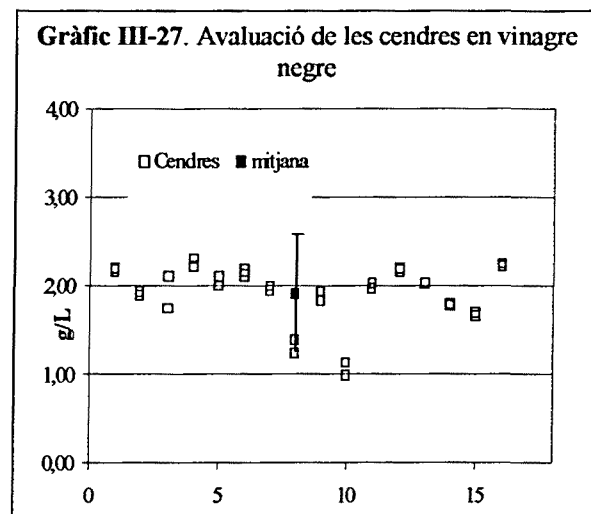
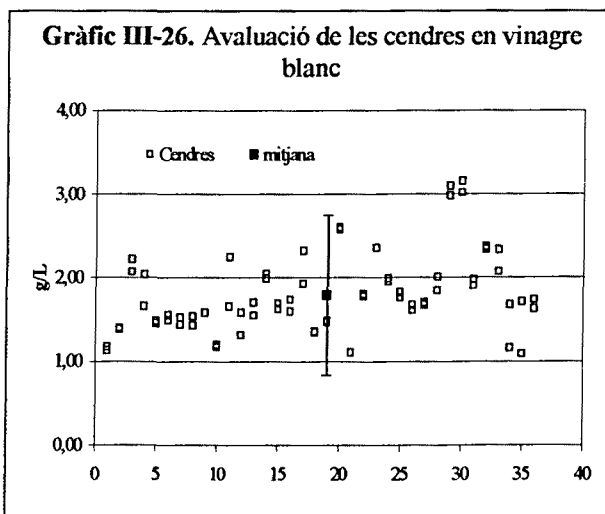
mostres tenen un contingut que oscil·la entre 0 i 2 g/L, la presència d'alguns valors superiors a 5 g/L indica que no tots compleixen amb els valors prefixats del contingut d'àcids no volàtils. En aquests casos, el contingut d'àcids no està equilibrat. En els vinagres de vi negre no es dona aquesta dispersió. Tots els valors es troben en l'interval entre 0 i 2 g/L. Els resultats d'acidesa volàtil coincideixen amb els presentats fins ara.

A la valoració de l'extracte sec del vinagre, ES, es considera el contingut total i el contingut respecte a l'acidesa total. Als gràfics III-24 i III-25 es troben, respectivament, els valors obtinguts pel vinagre blanc i de vi negre.



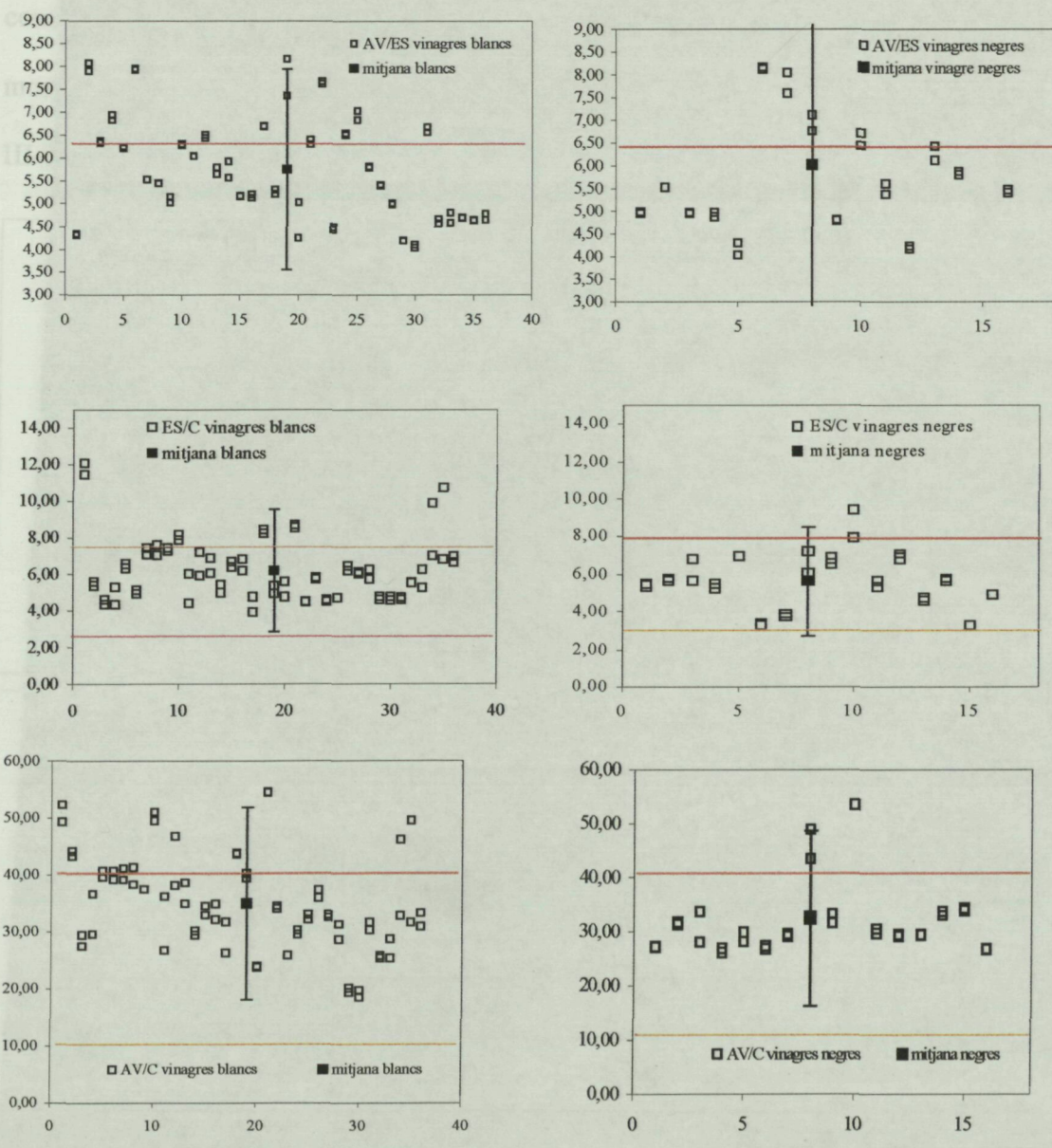
A l'avaluació de l'extracte sec en el vinagre es troba una gran dispersió de resultats entre les diferents mostres de vinagre, ja siguin de vi blanc o negre. Els valors d'extracte sec obtingut oscil·len entre $10,57 \pm 3,75$ g/L o $1,75 \pm 0,62$ g/L^oacètic en el vinagre blanc i entre $10,49 \pm 5,10$ g/L o $1,73 \pm 0,77$ g/L^oacètic en el vinagre de vi negre. Les referències bibliogràfiques consultades presenten també diferències, de tota manera es considera que un vinagre ha de tenir un extracte sec entre 8 i 25 g/L (Mecca *et al.* 1979, Gerbi *et al.* 1997 i Carnaccini *et al.* 1992), pel que els valors inferiors a 7 g/L obtinguts en vinagre de vi negre haurien de considerar-se irregulars. La relació entre l'extracte sec i el grau acètic està controlat per la normativa (Presidencia del Gobierno, 1987). Estableix un valor superior a 1,3 g/L^oacètic. Als gràfics (III-24 i III-25) es representa aquest límit legal com una línia vermella. Hi ha alguns vinagres, tant blancs com de vi negre, que no compleixen amb aquest límit.

La valoració del contingut en cendres de les diferents mostres de vinagre ens dona un contingut que oscil·la entre $1,79 \pm 0,95$ en vinagres blancs i $1,91 \pm 0,66$ en vinagres de vi negre. En aquest cas els autors també proposen diferents continguts, tot i que tots queden dintre de l'interval proposat per la normativa, que oscil·la entre 1 i 5 g/L (Presidencia del Gobierno, 1993). Als gràfics III-26 i III-27 trobem la distribució dels resultats obtinguts en les mostres de vinagre blanc i negre, respectivament.



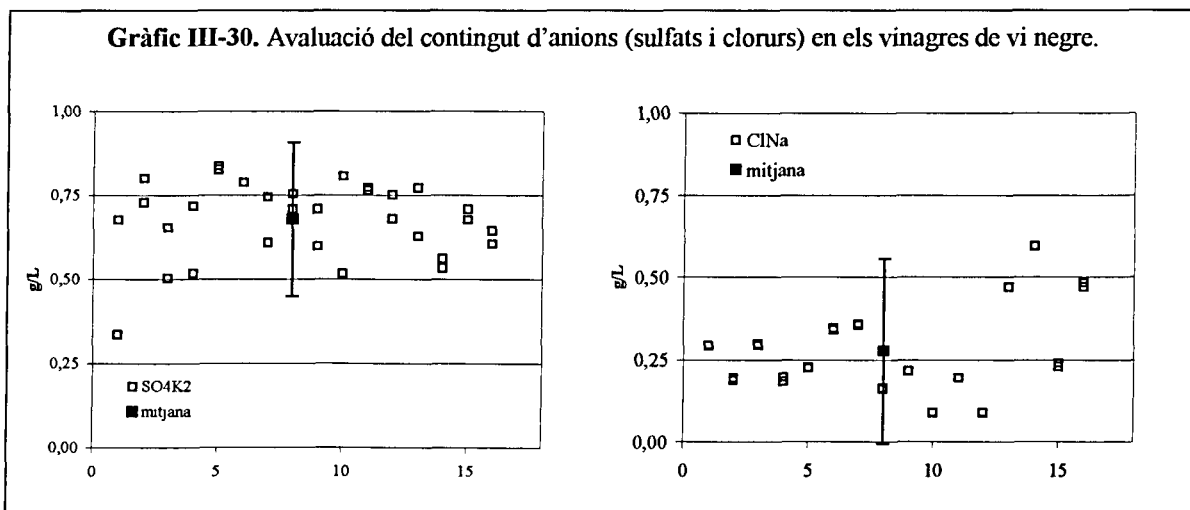
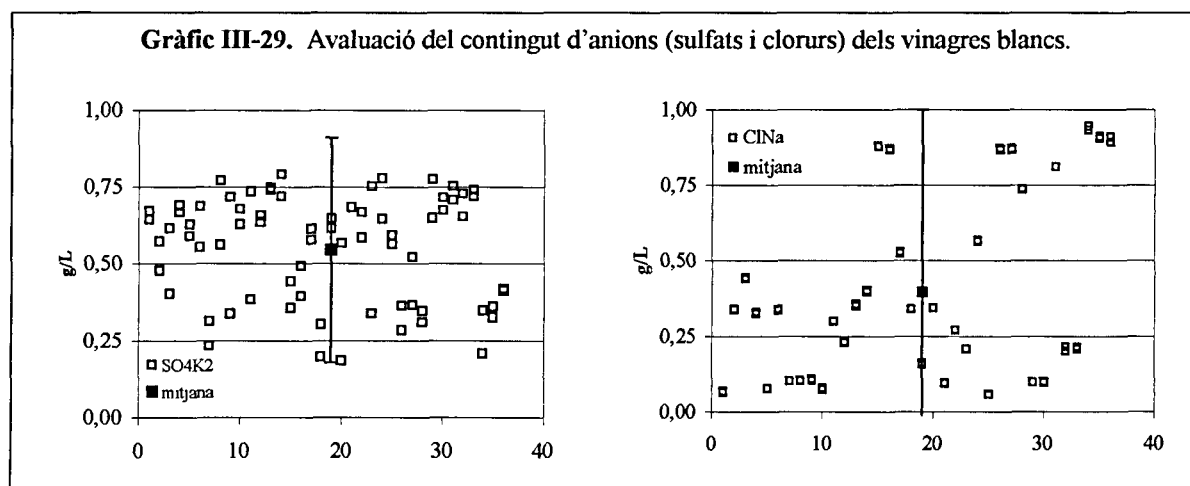
A l'avaluació dels diferents paràmetres analítics, acidesa, cendres i extracte sec, la normativa estableix una sèrie de relacions estequiomètriques que determinen la puresa del vinagre analitzat (*Presidencia del Gobierno, 1973*). Aquestes relacions són les que es determinen a partir de l'acidesa volàtil respecte a l'extracte sec (que ha de ser inferior a un valor de 6,45), l'extracte sec respecte al contingut en cendres (que ha de tenir un valor entre 3 i 8), i l'acidesa volàtil respecte al contingut en cendres (que ha de tenir un valor comprès entre 10 i 40). Al gràfic III-28 veiem els resultats obtinguts per a cada relació

Gràfic III-28. Relacions estequiomètriques en els diferents vinagres comercials.

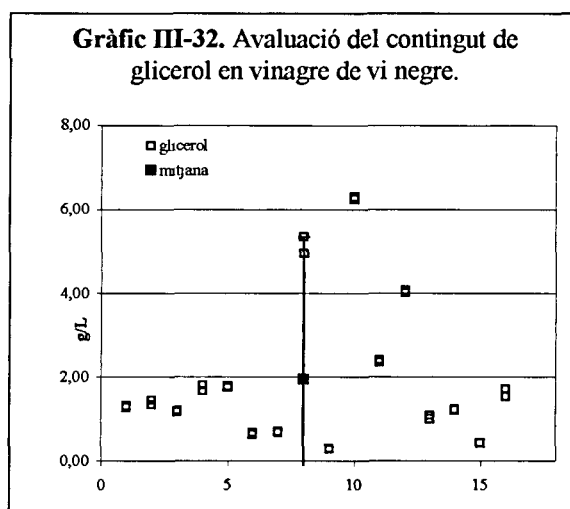
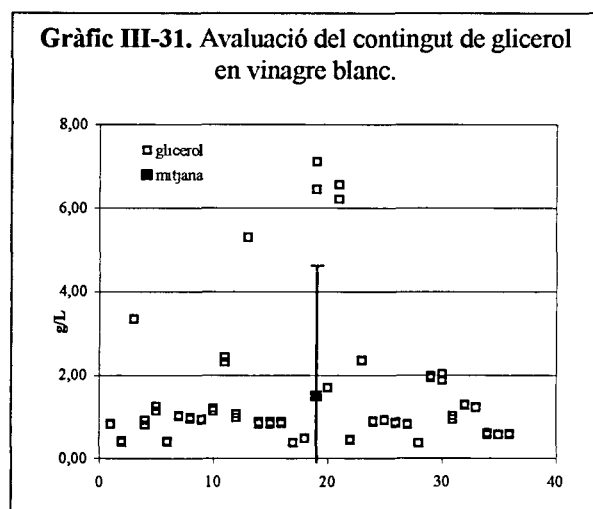


La gran part dels vinagres analitzats compleixen amb les diferents relacions estaquiomètriques. Hi ha, però, un grup, sobretot en vinagre blanc, que sembla que té algun paràmetre descompensat, ja que no s'ajusta amb els estàndards proposats. Caldria una anàlisi més profund de les diferents mostres per verificar quin problema presenten.

L'anàlisi del contingut en sulfats i clorurs del vinagre complementa l'anàlisi de les cendres. Al vinagre blanc els sulfats es troben en uns valors entre $0,54 \pm 0,37$ g/L mentre que els clorurs es troben en un interval entre $0,39 \pm 0,60$ g/L. Al vinagre de vi negre els sulfats hi són entre un $0,68 \pm 0,23$ g/L i els clorurs entre $0,28 \pm 0,28$ g/L. La legislació limita el contingut de sulfats a 2 g/l i el de clorurs a 1 g/L (*Presidencia del Gobierno, 1993*), les mostres analitzades la compleixen tot i la dispersió de resultats trobats. Als gràfics III-29 i III-30 trobem la distribució de la concentració d'ambdós anions per a cada tipus de vinagre.

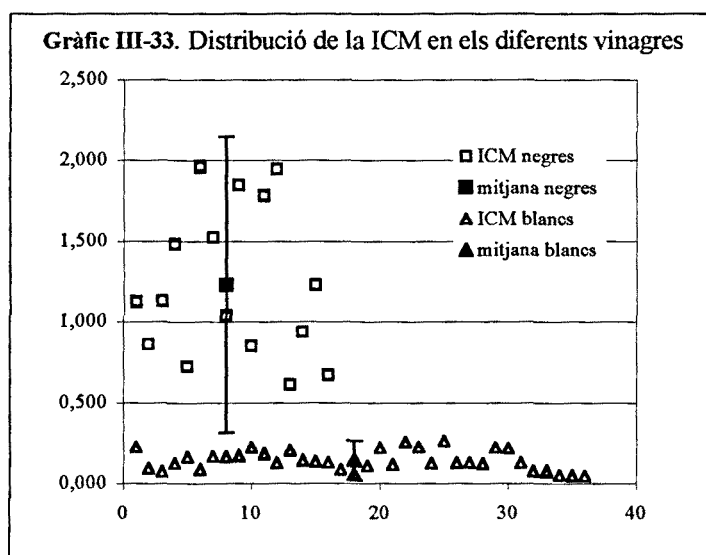


L'anàlisi del glicerol als vinagres de vi també va ser avaluat. Els autors proposen concentracions que oscil·len entre 2 i 6 g/L (Mecca *et al.* 1979, Gerbi *et al.* 1997, Carnaccini *et al.* 1992 i Guzmán, 1998). La normativa no estableix cap límit, de tota manera postula que un contingut baix o nul de glicerol és sospitós d'adulteració (Presidencia del Gobierno, 1973), a més és un clar diferenciador davant de vinagres d'altres orígens. Als vinagres comercials analitzats, els intervals eren d'un $1,49 \pm 3,13$ g/L en vinagre blanc i d'un $1,95 \pm 3,39$ g/L en vinagre de vi negre. De tota manera la majoria de les mostres es repartia en l'interval de zero a dos grams per litre, tant en vinagres blancs com de vi negre. Als gràfics III-31 i III-32 es veu la seva distribució.

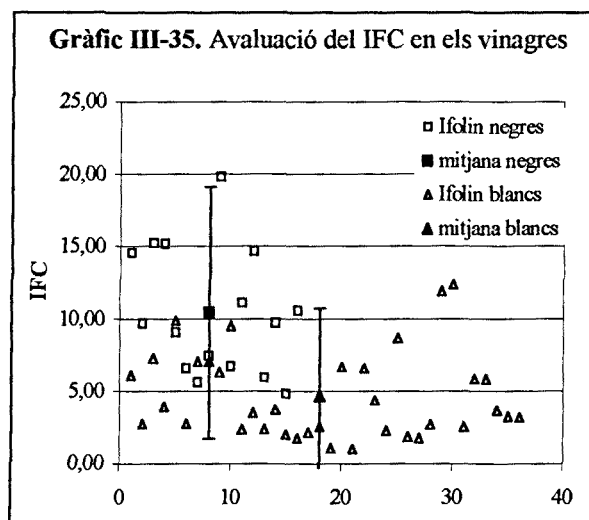
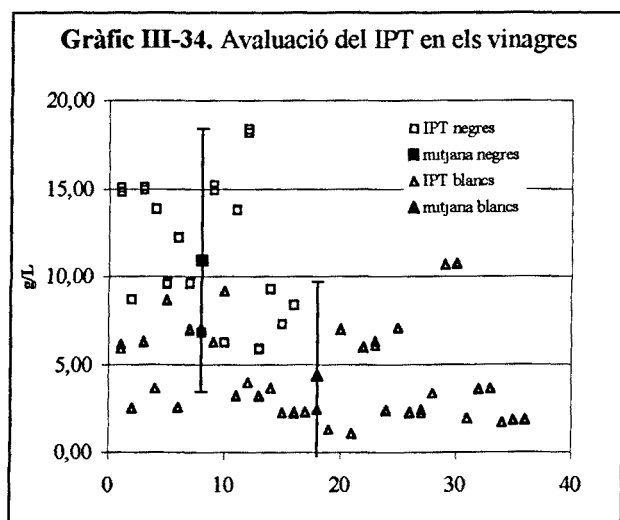


En l'anàlisi del color i en la valoració del contingut en compostos fenòlics del vinagre es van utilitzar una sèrie de paràmetres. L'Intensitat Colorant Modificada, ICM, (suma total de les lectures a densitats òptiques de 420 nm, 520 nm i 620 nm) s'utilitzava per valorar el color de la mostra. L'anàlisi de l'Índex de Folin-Ciocalteu, IFC, i de l'Índex de Polifenols Totals, IPT, valorava el contingut de compostos fenòlics mentre que la lectura de la DO a 320 nm, DO 320, s'utilitzava per valorar el contingut en compostos fenòlics hidroxicinàmics. Als diferents vinagres vínic es troben continguts entre 50 i 1000 mg/L de compostos fenòlics (Mecca *et al.* 1979, Gerbi *et al.* 1997 i Presidencia del Gobierno, 1993).

A l'avaluació del color dels vinagres es va trobar una gran dispersió de resultats. En el vinagre blanc l'interval es trobava entre $0,141 \pm 0,122$, mentre que pel vinagre de vi negre, aquest era de $1,230 \pm 0,919$. Al gràfic III-33 es representa la distribució de la ICM pel vinagre blanc i negre. La diferenciació entre els dos tipus de vinagre avaluats s'aconsegueix amb aquest tipus d'anàlisi, per la clara separació en la distribució.



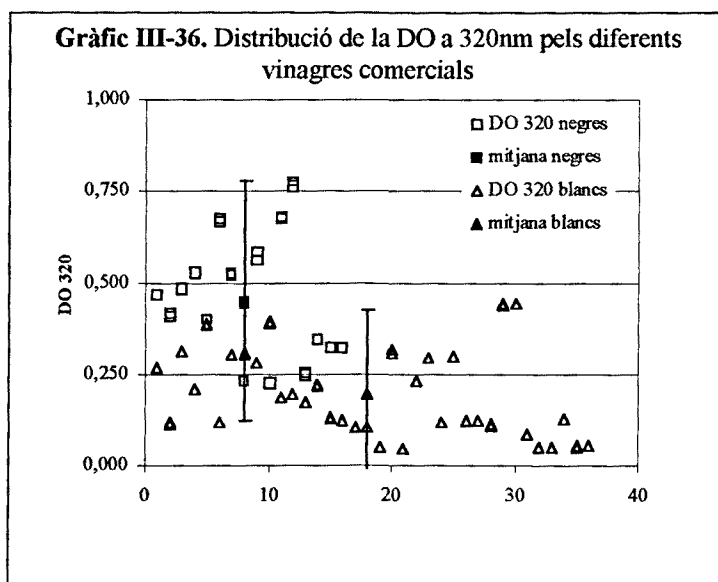
Als gràfics III-34 i III-35 es representa el contingut de polifenols dels diferents vinagres avaluats expressats com IPT o IFC. El contingut de compostos fenòlics de vinagre



blanc i de vi negre no es diferencia tan fàcilment com en el cas del color, a nivell de distribució. Pel vinagre blanc l'interval de valors mesurats és d'un $4,38 \pm 5,36$ expressat com

IPT o d'un $4,69 \pm 6,06$ expressat com IFC. Pel vinagre de vi negre, aquests valors augmenten a un $10,94 \pm 7,48$ expressat com IPT o $10,42 \pm 8,71$ expressat com IFC. Els resultats indiquen que el contingut fenòlic del vinagre és molt diferent, dependrà, principalment, de la classe de vi base que s'utilitzi per elaborar-ho.

En l'anàlisi dels compostos hidroxicinàmics a nivell espectrofotomètric trobem que, a l'igual que en el cas dels compostos fenòlics, la distribució no és del tot separada entre vinagres blancs i negres. Al gràfic III-36 veiem la distribució de la densitat òptica de vinagres blancs i negres. L'interval on es dona major coincidència és el situat entre 0,250 i 0,500 unitats d'absorbància. Pels vinagres blancs els valors obtinguts es troben en un interval de $0,192 \pm 0,235$ i en vinagres negres entre $0,450 \pm 0,328$.



III-4.2. Modelització de la qualitat. Aplicació als vinagres tractats.

Després d'avaluar els intervals dels diferents paràmetres analítics presentats a l'apartat anterior, es van recalculer eliminant les mostres que no s'hi incloïen. També es van menystenir les que se situaven fora dels valors proposats per la normativa. A la taula III-6 trobem els intervals de referència per a cada paràmetre avaluat.

Taula III-6. Model de qualitat a partir dels vinagres comercials.

PARÀMETRE	VINAGRE DE VI BLANC			VINAGRE DE VI NEGRE			
	Mostres	Valor mig	Desviació ^{III-6}	Mostres	Valor mig	Desviació ^{III-6}	
pH	17	2,55	± 0,40	11	2,70	± 0,20	
Acidesa total (g acètic/L)	17	60,55	± 1,86	11	60,92	± 3,41	
Acidesa fixa (g acètic/L)	17	1,71	± 2,95	11	1,10	± 0,90	
Acidesa volàtil (g acètic/L)	17	58,94	± 3,69	11	59,83	± 2,80	
Extracte sec							
	(g/L)	17	11,4	3,28	11	11,8	± 3,35
	(g/L ^o acètic)	17	1,88	± 0,52	11	1,94	± 0,47
Cendres (g/L)	17	2,02	± 1,02	11	2,03	± 0,34	
Relacions estequiomètriques							
	AV/ES	17	5,25	± 1,20	11	5,14	± 1,27
	ES/C	17	5,85	± 1,77	11	5,83	± 1,60
	AV/C	17	30,78	± 9,22	11	29,59	± 4,87
Sulfats (g/L)	17	0,54	± 0,37	11	0,66	± 0,25	
Clorurs (g/L)	17	0,41	± 0,61	11	0,29	± 0,30	
Glicerol (g/L)	17	1,64	± 2,39	11	1,64	± 1,86	
Intensitat Colorant Modificada	17	0,158	± 0,096	11	1,190	± 0,966	
Índex de Polifenols totals (g/L)	17	5,24	± 5,68	11	12,07	± 7,50	
Índex de Folin-Ciocalteu	17	5,31	± 7,07	11	12,33	± 7,82	
Densitat òptica a 320 nm	17	0,236	± 0,240	11	0,475	± 0,304	

Aquest model és el que s'utilitza per valorar si els vinagres tractats amb la resina d'intercanvi veuen modificat algun paràmetre de forma significativa respecte a la qualitat.

^{III-6} Recordem que aquest valor de desviació equival a dues desviacions estàndards del conjunt de les mostres presentades.

Prèviament a la valoració de la qualitat dels vinagres decolorats es va valorar l'efecte del tractament sobre els diferents paràmetres del vinagre. La comparació de les característiques fisicoquímiques abans i després del tractament dona l'idea de l'efecte de la resina en el mateix producte. Verificar si el vinagre produït es troba entre els de millor qualitat dins de l'actual línia comercial és també necessari.

Dels experiments realitzats, es va valorar l'efecte del tractament en una part dels vinagres tractats a escala de laboratori nº 2 i en la totalitat dels vinagres tractats a escala pilot. En aquests casos el volum tractat era suficient per realitzar les anàlisis desitjades. Totes les anàlisis es van realitzar per duplicat.

Els resultats de l'efecte del tractament de decoloració en els diferents paràmetres analítics en els vinagres tractats a escala nº2 es presenta a la taula III-7. Es representa el valor de la diferència entre composició en el vinagre control i en el tractat, és a dir, un valor positiu indica increment i un de negatiu decrement en la concentració del vinagre. També es representa la desviació estàndard global (SD) obtinguda en la determinació de cada paràmetre. Els efectes més significatius, a més de la reducció de color (representat al gràfic III-15), són la disminució del contingut en sulfats i l'augment dels clorurs. Si s'analitza el contingut en cendres, es veu que les diferències no són significatives, pel que es pot considerar que l'eliminació de sulfats es compensa per l'alliberació de clorurs. Aquest fenomen es pot explicar a nivell de mecanisme d'adsorció de la resina. Es pot suposar que els anions sulfats tenen una major afinitat que els anions clorurs pels ions fixes de l'estructura. Els sulfats desplacen als clorurs de l'estructura porosa i actuen com a co-ions. El clorur alliberat és constant en tots els tractaments degut a que l'activació i la regeneració de la resina es realitza amb una solució de clorur sòdic. Potser regenerant la resina amb una solució de sulfats s'aconseguiria reduir aquest augment de clorurs, mantenint la concentració de sulfats estable en el vinagre. Segons Guzmán (1998), sembla que els nivells de clorur en

vinagre guardin relació inversa amb els nivells de sulfats, similar a la possible relació existent entre coure i ferro. L'estudi d'aquestes relacions d'equilibri seria necessari per mantenir el contingut d'elements inorgànics. Altres paràmetres que tenen una reducció pràcticament constant són el pH, l'acidesa total i la fixa. El glicerol no es veu afectat de forma significativa pel tractament.

Taula III-7. Efecte del tractament de decoloració a escala 2 en la composició del vinagre.

	TRACTAMENT DE DECOLORACIÓ A ESCALA N° 2							
	SD (±)	Negre	Negre	Negre	Negre	Negre	Negre	Blanc
pH	0,004	- 0,15	- 0,14	- 0,11	- 0,13	- 0,13	- 0,11	- 0,13
Acidesa total (g /L)	0,14	- 0,96	- 0,47	- 1,05	- 0,47	- 1,56	- 1,65	- 1,91
Acidesa fixa (g/L)	0,04	- 0,42	- 0,38	- 0,22	+ 0,40	+ 0,28	+ 0,05	+ 0,38
Acidesa volàtil (g/L)	0,14	- 0,54	- 0,09	- 0,83	- 0,87	- 1,84	- 1,70	- 1,52
Extracte sec (g/L)	0,13	- 0,88	- 0,81	- 1,32	- 1,77	- 2,51	- 1,33	- 1,16
Cendres (g/L)	0,08	+ 0,1	- 0,1	- 0,15	- 0,12	+ 0,09	- 0,19	- 0,02
Sulfats (g/L)	0,03	- 0,68	- 0,57	- 0,73	- 0,80	- 0,78	- 0,62	- 0,50
Clorurs (g/L)	0,01	+ 1,17	+ 1,12	+ 1,28	+ 1,28	+ 1,37	+ 1,21	+ 1,21
Glicerol (g/L)	0,05	+ 0,03	0,0	- 0,09	- 0,06	+ 0,12	- 0,23	- 0,04
IPT (g/L)	0,10	- 8,04	- 9,74	- 11,23	- 12,97	- 5,49	- 6,31	- 3,62
IFC	0,04	- 8,39	- 8,19	- 10,82	- 11,63	- 11,83	- 7,13	- 4,76

Quan es realitza l'anàlisi en els vinagres tractats a escala pilot es confirmen els resultats anteriors. A la taula III-8 es troben les variacions obtingudes en els diferents paràmetres. La desviació estàndard global (SD) per a aquests valors també es representa. Cal recordar que en aquest cas no s'analitzen els volums de vinagre acumulats al final del tractament, si no el vinagre recollit de la sortida de la columna d'intercanvi quan el cicle de decoloració es finalitzava. Per això la dispersió és més gran.

Taula III-8. Efecte del tractament de decoloració a escala pilot en la composició del vinagre

TRACTAMENT DE DECOLORACIÓ A ESCALA PILOT					
	SD (±)	Blanc oxidat	Blanc oxidat	Blanc oxidat	Blanc
pH	0,0	+ 0,020	+ 0,015	+ 0,210	- 0,045
Acidesa total (g/L)	0,25	+ 0,56	- 0,51	+ 2,51	- 2,76
Acidesa fixa (g/L)	0,0	+ 0,03	- 0,18	- 0,21	0,0
Acidesa volàtil (g/L)	0,26	+ 0,53	- 0,33	+ 2,72	- 2,76
Extracte sec (g/L)	0,17	- 0,06	- 0,60	+ 5,51	- 1,16
Cendres (g/L)	0,02	- 0,07	- 0,16	+ 1,07	- 0,31
Sulfats (g/L)	0,05	- 0,69	- 0,68	- 0,64	- 0,49
Clorurs (g/L)	0,003	+ 0,63	+ 0,69	+ 0,71	+ 1,53
Glicerol (g/L)	0,04	- 0,11	- 0,07	+ 1,38	- 0,18
IPT (g/L)	0,05	- 5,58	- 4,96	- 5,70	- 6,10
IFC	0,03	- 5,18	- 5,97	- 8,37	- 6,39

Una vegada s'ha comprovat l'efecte del tractament de decoloració del vinagre davant la composició fisicoquímica, es vol valorar la qualitat d'aquesta composició. Per això es comparen els diferents paràmetres analítics amb els del model determinat a partir dels vinagres comercials. En el vinagre de vi blanc es comparen els valors dels vinagres decolorats, els dels vinagres abans del tractament i vinagres d'altres orígens. Cal recordar que el vinagre de vi blanc utilitzat a l'escala nº2 era un vinagre acabat de 6 graus acètics mentre que el vinagre utilitzat a escala pilot era un vinagre industrial al voltant de 10 graus acètics. En aquest últim cas el model no és aplicable de forma directa, ja que no és un producte final (manquen processos de dilució, microfiltració) però ens pot donar una idea de l'efecte del tractament. En el cas dels vinagres de vi negre tractat es van comparar els experiments a escala nº2 amb el model de vinagres de vi negre. Seguidament es presenten un conjunt de gràfiques (III-37 i III-38) que comparen els resultats obtinguts en el model definit a la taula III-6 amb els diferents vinagres tractats.

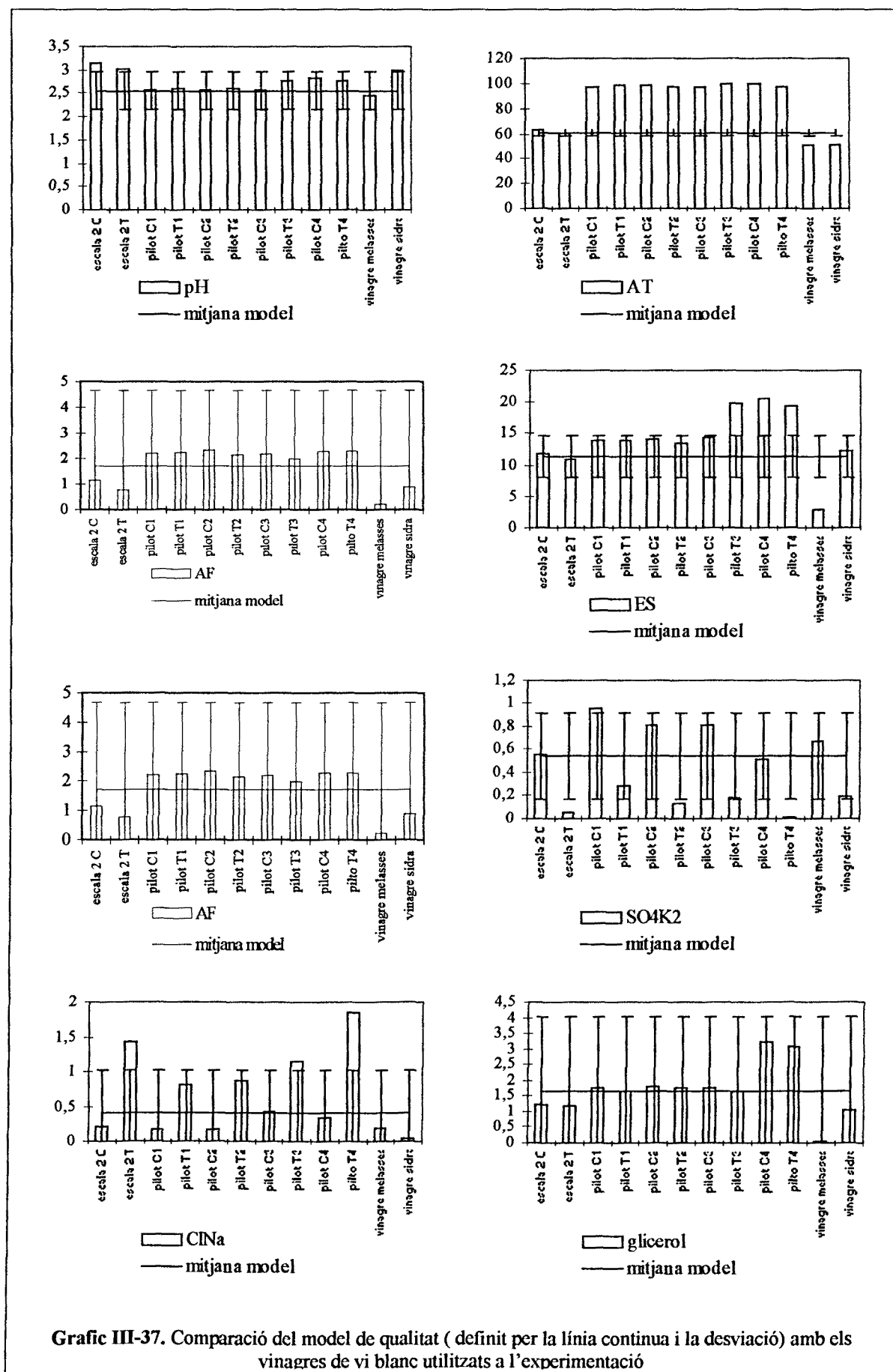
En l'anàlisi del pH, dels gràfics III-37 i III-38 es comprova que el tractament de decoloració aplicat no té incidència sobre la qualitat tant en vinagre de vi blanc com de vi negre. En el cas del vinagre de vi negre alguns valors de vinagres tractats s'ajusten millor al model proposat al disminuir una o dues dècimes.

Els vinagres tractats (T) presenten una acidesa total, o grau acètic, menor, sobretot en mostres de vinagre acabat (escala nº2 del gràfic III-37 i gràfic III-38). Per aquests vinagres que tenien un grau acètic una mica elevat, el tractament suposa un apropament a la mitjana de qualitat comercial. Tant en vinagre de vi blanc com de vi negre. En els vinagres industrials de vi blanc, aquest descens de l'acidesa no és tan significatiu. L'acidesa fixa també es veu reduïda en els vinagres finals, de tota manera, tots els valors es troben dins de l'ample rang de qualitat.

En l'anàlisi de l'extracte sec en els vinagres de vi negre es produeix una petita davallada, que aproxima als vinagres a la mitjana del model. En un cas, el vinagre tractat augmenta el seu valor d'extracte sec. En el vinagre de vi blanc els resultats són similars als del vinagre de vi negre. S'ha de ressaltar el baix contingut d'extracte sec del vinagre produït a partir de melasses que s'allunya de l'interval de valors proposat. A nivell del contingut en cendres, la variació és pràcticament menyspreable. Tots els valors es troben dins del rang del model. La valoració de la variació del contingut de sulfats i clorurs s'ha de fer d'una manera conjunta. El decrement del contingut de sulfats sembla que sigui independent de la concentració inicial, a l'igual que l'augment de la concentració de clorurs. Ambdós anions freguen el límit, en la majoria dels casos, del rang de la mitjana de qualitat. En el cas dels clorurs alguns valors se situen fora del que recomana la normativa.

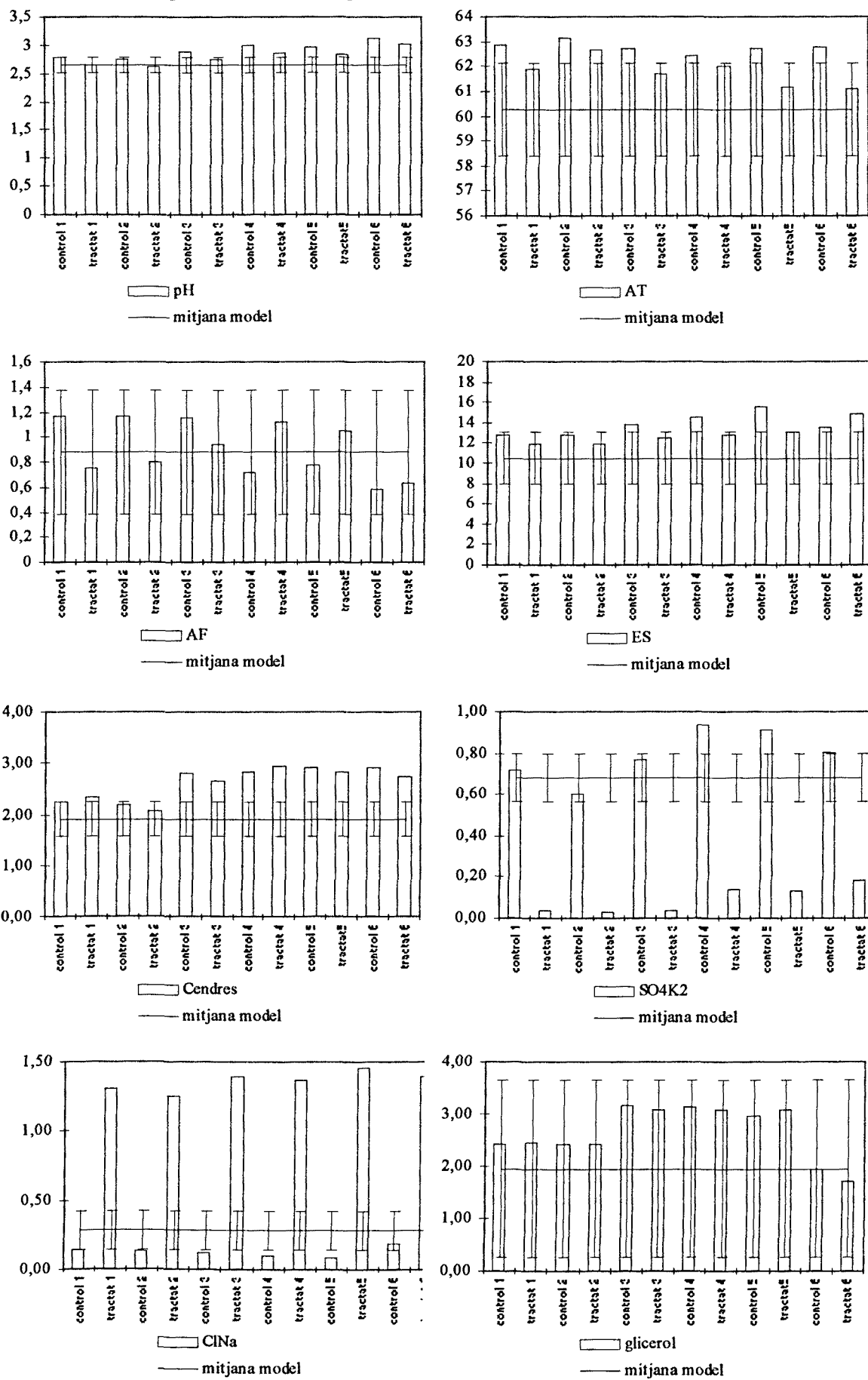
Al glicerol no s'observa, com s'ha comentat, cap efecte després del tractament de decoloració. Tots els vinagres avaluats, excepte el vinagre de melasses, es troben dins del rang de qualitat dels vinagres comercials.

Part III



Grafic III-37. Comparació del model de qualitat (definit per la línia continua i la desviació) amb els vinagres de vi blanc utilitzats a l'experimentació

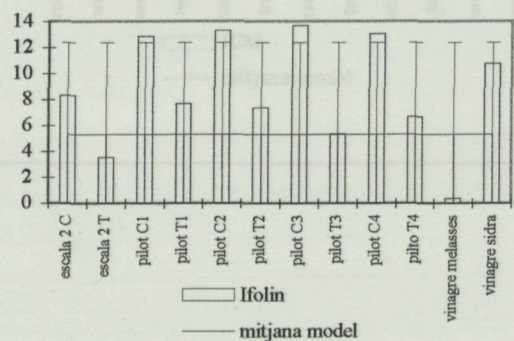
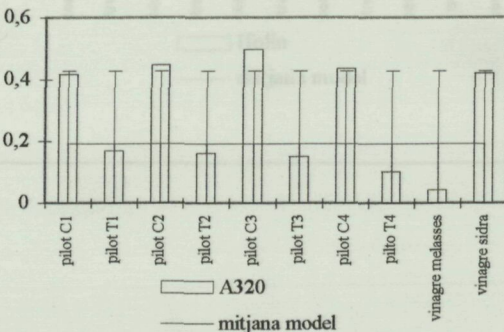
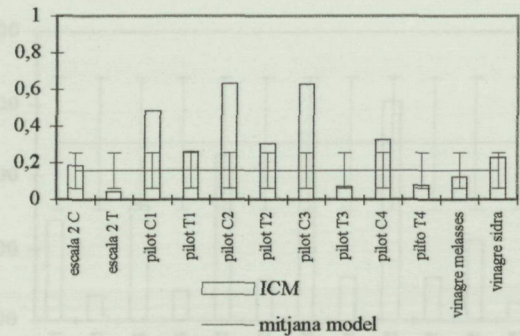
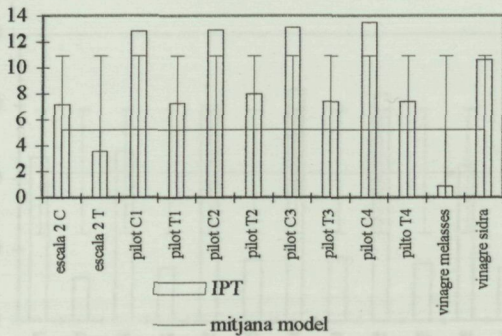
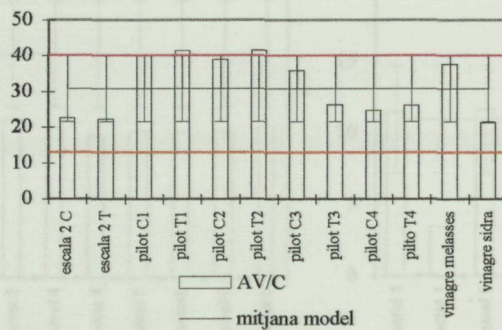
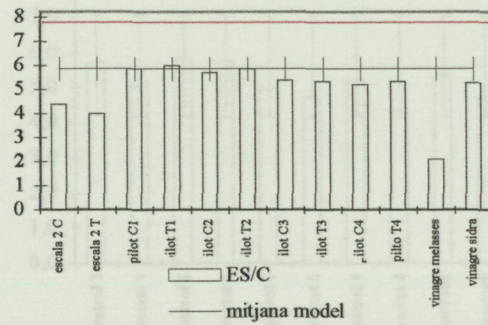
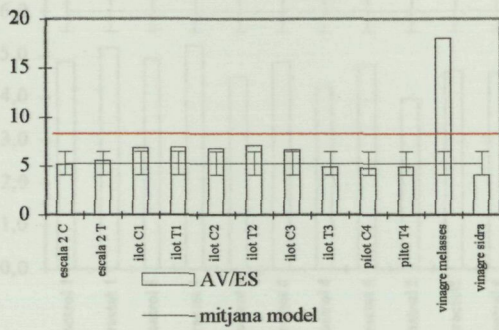
Gràfic III-38. Comparació del model de quallat amb els vinagres de vi negre utilitzats a l'experimentació



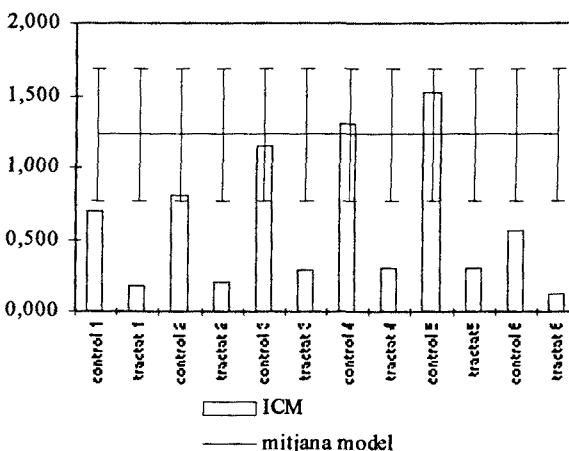
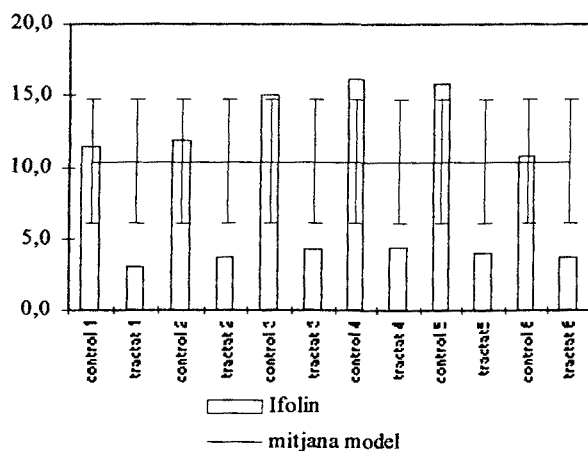
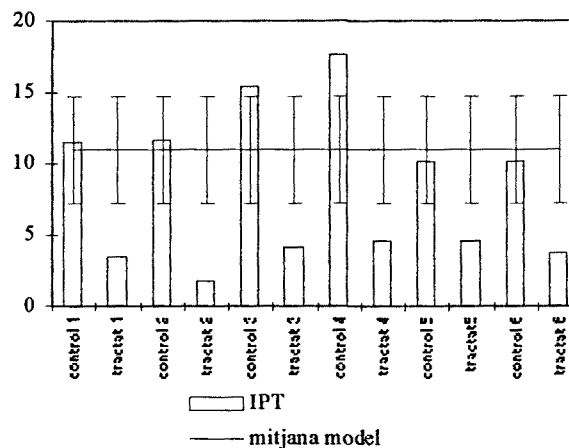
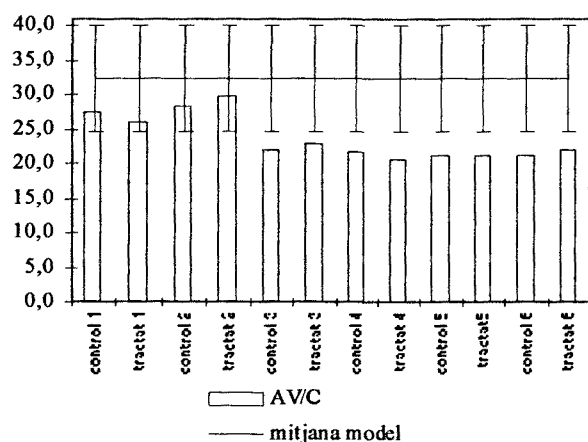
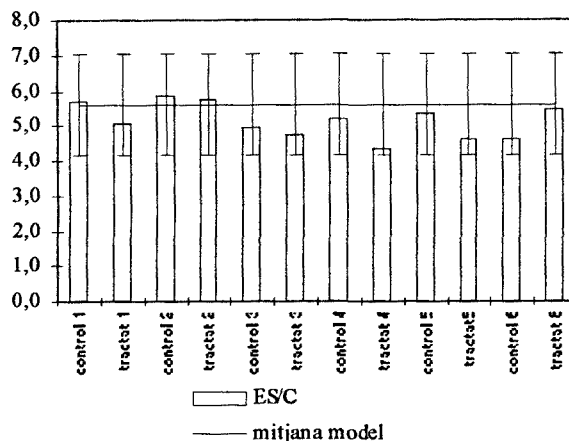
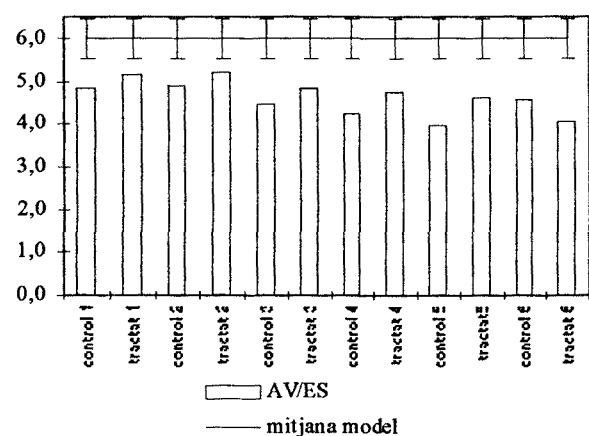
Quan es valoren les diferents relacions estequiomètriques calculades a partir de l'acidesa volàtil (diferència de l'acidesa total i la fixa), l'extracte sec i el contingut en cendres, es pot concloure que en el cas dels vinagres de vi negre només la relació d'extracte sec i cendres es troba dins de l'interval dels vinagres comercials. En el vi blanc totes les relacions estequiomètriques obtingudes estan al mateix nivell que la dels vinagres comercials, veure gràfic III-39 i gràfic III-40 per vinagres de vi blanc i negre, respectivament. Cal remarcar que tots els vinagres tractats compleixen la normativa vigent.

En l'estudi del model també s'ha volgut estudiar els paràmetres cromàtics i de contingut de polifenols. Quan es valora, en vinagres de vi blanc, els diferents paràmetres, es pot concloure que s'ha millorat en tots els casos del tractament el contingut de polifenols, acostant-los a les mitjanes del model de qualitat. Els components hidroxicinàmics han disminuït per sota la mitjana, el que indica que aquests vinagres tindran menys problemàtica d'enfosquiment. La reducció del color, mesurat a partir de la ICM, ens mostra que tots els vinagres de vi blanc han millorat el seu aspecte visual respecte al nivell mig de color dels vinagres comercials. En els vinagres de vi de negre la reducció dels compostos fenòlics i del color és molt significativa. Allunya els valors obtinguts de la mitjana dels vinagres comercials. Realment els vinagres tractats adquirien tonalitats de vi rosat.

Gràfic III-39. Comparació del model de qualitat amb els vinagres de vi blanc utilitzats a l'experimentació.



Gràfic III-40. Comparació del model de qualitat amb els vinagres de vi negre utilitzats a l'experimentació.



Part IV. **CONCLUSIONS**

Les principals conclusions dels resultats presentats en aquest treball són les següents,

1. S'ha demostrat la viabilitat de decolorar vinagre de vi en un procés en continu mitjançant resines d'intercanvi iònic.
 - 1.A. La validesa de la resina *Lewatit S 6328 A* per al procés de decoloració.
 - 1.B. L'importància del temps de contacte entre la resina i el vinagre com a variable que determina l'eficiència de decoloració que ens permetrà el control del grau de decoloració del vinagre tractat.
 - 1.C. El procés de regeneració de la resina *Lewatit S 6328 A* s'assolia d'una manera ràpida i la recuperació de la capacitat d'adsorció es reproduïa en els diferents cicles de treball.
2. En vinagres oxidats o d'alt contingut en polifenols, la resina presenta una selectivitat pels compostos hidroxicinàmics. La seva eliminació allarga l'estabilitat del color durant períodes de temps més grans.
3. La decoloració fins a la capacitat màxima de la resina afecta a una sèrie de components del vinagre, concentració de clorurs, sulfats, extracte sec i acidesa. El tractament no afecta al pH, glicerol i cendres.

A partir de les conclusions d'aquest treball es poden deduir una sèrie de recomanacions aplicades al procés,

A. L'aplicació d'aquesta tecnologia pot variar el procés d'elaboració del vinagre. La substitució de la decoloració total d'una part del vinagre, i una posterior mescla amb el vinagre no decolorat per obtenir un producte final amb unes característiques cromàtiques adequades, per una decoloració controlada del total de la producció del vinagre.

B. En processos de decoloració parcial les modificacions dels components del vinagre (indicats a la conclusió 3) es veuran reduïts de forma proporcional al grau de decoloració aplicat. En processos de decoloració màxima, l'efecte de la variació d'aquests components en el vinagre tractat seran reduïts per la mescla amb vinagre no tractat per l'obtenció del producte final.

Finalment, davant dels resultats obtinguts, es conclou que la tècnica de decoloració en continu emprant intercanvi iònic en columna empacada és una perspectiva a considerar en els nous processos de producció on es vol assegurar la qualitat del producte d'una forma constant. Els organismes que regulen la normativa vigent haurien de valorar la reducció que suposa en la generació de residus sòlids l'aplicació d'aquesta tècnica i aprofundir en el coneixement dels efectes de les resines en el producte alimentari enfront de l'addició de conservants i antioxidants.

Part V.
BIBLIOGRAFIA

a

Abril, I.; Casp, A.

Los compuestos fenólicos del vino. Alimentación equipos y tecnología. (1999) Diciembre, 97-103.

Achaerandio, I.; López, F.; Lamuela, R.; Medina, F.; Güell, C.

Vinegar decolorization by activated carbon. Improved traditional foods for the next century I. (1999) Valencia, 468-472.

Alimentech New Zealand Ltd.

Flavourings, Colourings, Antioxidant-Ion exchange treatments. Food Tecnology in New Zealand. (1998) October, 18.

Amano, Y., Matsuno, . Kagami, M.

Studies on the application of ion exchange in the wine industry. Effect of resin treatment on the removal of colour and wine constituents. Bulletin of the Research Institute of Fermentation, Yamanashi University. (1970) 14, 15-22.

Andrev, V. V.

Correction of the acidity of must and wines. Bulletin de l'Office International du vin. (1971) 44 (488), 910-912.

Antonelli, A.; Zeppa, G.; Gerbi, V.; Carnaccini, A.

Polyalcohols in vinegar as an origin discriminator. Food Science (1997, a) 60 (3), 403-407.

Antonelli, A.; Zeppa, G.; Gerbi, V.; Carnacini, A.

Sensory characterization of wine vinegars. Food Quality and Preference (1997, b) 8 (1), 27-34.

Antonelli, A.; Zeppa, G.; Gerbi, V.; Carnacini, A.

Applicazione dell'analisi sensoriale alla caratterizzazione degli aceti di vino. Industrie de la Bevande. (1994) XXIII (agosto), 333-340.

Antonelli, A.; Zeppa, G.; Gerbi, V.; Carnacini, A.; Natali, N.

Importance of the quality control of vinegar for valorization of tipycal products. In: Seventh European Conference on Food Chemistry 'Progress in Food Fermentation' I. A. T. A. Valencia (1993) II 416-423. Citat a Science des Aliments (1997) 17, 349-359.

Arjun, B. V. M.

Aspects of wine maturation. Process Biochemistry. (1968) 3 (12), 43-47.

b

Bayer AG.

Ion exchange resins, catalyst an adsorber resins for industry and the home. Technical advicie order nº OC 20810 (1997, a)

Bayer AG.

Lewatit VP OC 1066: Product information. (1997, b)

Bayer AG.

Lewatit VP OC 1074: Product information. (1996)

Bayer AG.

Lewatit S 6328 A: Product information. (1994)

Bento L. S. M.

Sugar decolorization by ion-exchange resins with regenerant recovery. *International sugar journal* (1990) 92, 116-125.

Bonorden, W. R.; Nagel, C. W.; Powers, J. R.

The adjustment of high pH/ high titrable acidity wines by ion exchange. *American Journal of Enology and Viticulture*. (1986) 37 (2).

Brown, S. T.; Derrick, J. R. Jr.; Smith, C. B.

Ion exchange method of treating liquid fermentation products to reduce the content of coloring matter therein. *United States Patent*. (1988)

Brown, S. T.

Method of removing sulfites from standard wine. *United States Patent US 5 071 664* (1991)

c

Caputi, A.

L'Emploi rationnel de l'Enchange d'Ions dans la stabilisation des vins – Partie II. *Office International de la vigne et du vin* (1992) annexe n°2.

Carnacini, A.; Gerbi, V.

L'aceto di vino, un prodotto da tutelare e da valorizzare. *Industrie delle bevande* (1992a) 465-477 (483).

Carnacini, A.; Gerbi, V.

Le vinagre du vin: un produit mediterraneen. *Wein-Wissenschaft* (1992b) 47 (6), 216-225.

Castino, M.

Deacidification of wines with anionic resins in the carbonate form. *Vini d'Italia*. 197416 (91) 305-313.

Charles, M.; Martin, B.; Ginies, C.; Etievant, P.; Coste, G.; Guichard, E.

Potent aroma compounds of the red wine vinegars. *Journal of Agricultural Food & Chemistry*. (2000) 48, 70-77.

Clutton, D. W.

Tartrates in wine – a review. *Process biochemistry*. (1974) 9 (3), 25-28.

Cooney, D. O.

Adsorption Design for wastewater treatment Lewis publishers, CRC Press LLC (1999).

Coulson, J. M.; Richardson, J. F.

Ingenieria Química, vol. III Ed. Reverté (1984).

e

Escolar, D.; Haro, M. R.; Saucedo, A.; Ayuso, J.; Jimenez, A.; Alvarez, J. A.
Discoloring process in sherry wines studied by means of chromatic parametres.
Research note. American Journal of Enology and Viticulture (1995) 46 (1).

Escudier, J. L. Les nouveaux produits de la vigne. Intérêt et perspectives.
Buletin de l'O .I. V. (1993), 747-748, 405-420.

f

F.A.O./W.H.O (1982)

Codex alimentarius Comission. Draft European Regional Standard for Vinegar.
Alinorm.83/19, appendix II, 1982.

Filippov, M. P.; Postnaya, A. N.; Ponomarenko, V. B.

Method of protecting wines against crystal turbidity. SSSR Patent (1978).

g

García-Parrilla, M.C.; González, G. A.; Heredia, F. J.; Troncoso, A. M.

Diferentiation of Wine Vinegars Based on Phenolic Composition. Journal of Agricultural
Food & Chemistry. (1997) 45, 3487-3492.

García-Parrilla, M.C.

Measurement of wine vinegar color: application of the characteristic vector method. Journal
of Agricultural and Food Chemistry. (1998) (46) 4238-4241.

Geissman T.

The chemistry of flavanoids compounds (1969) Pergamont press, Oxford. Citat a Industrie
delle bevande (1992), 465-477 (483).

Gerbi, V.; Zeppa, G.; Antonelli, A.; Natali, N.; Carnaccini, A.

Multivariate analysis of composition and sensory quality criteria of white vinegars. Science
des Aliments (1997) 17, 349-359.

Gogel, E.V.

Ion exchange treatment of grape wines. United States Patent. (1979)

Gonzalez, A.G.; Troncoso, A. M.; Heredia, F. J.; García-Parila, M. C.
Spectrophotometric determination of total rocyanidins in wine vinegars.
Talanta (1997) 44, 119-123.

Grandison, A. S.
Appication of ion-exchange in food processing.
Food Technology International Europe. (1994), 53-57.

Grohmann, K.; Marthey, J.A.; Cameron, R. G.; Buslig, B. S.
Purification of citrus pell juice and molasses.
Journal of Agricultural Food Chemistry. (1999) 47, 4859-4867.

Guerrero, M. I.; Herce-Pagliai, C.; Gonzalez, A.G.; Heredia, F.J.; Troncoso, A. M.;
Camean A.M.
Mineral elements in wine vinegars made by traditional methods.
Science des aliments (1996) 16, 143-149.

Guerrero, M. I.; Herce-Pagliai, C.; Camean A.M.; Troncoso, A. M.; Gonzalez, A.G.
Multivariate characterization of wine vinegars from the south of Spain according to their
metallic content. *Talanta* (1997) 45, 379-386.

Guichard, E; Coste, G.; Etievant, P; Ginies, C.; Martin, B.; Charles, M.
Potent aroma compounds of two red vinegars.
Journal of Agricultural and Food Chemistry (2000) 48, 70-77.

Gump, B. H.; Huang, C.F.
Removal of unstable protein in grape juice and wine by adsorbents resins. *Viticulture and
Enology research center CATI publication* (1999)

Guzmán Chozas, M.; Troncoso Gonzalez, A. M.
Elaboración de vinagres vínicos *Tecnologías de Alimentos Andaluces* 1990, 103-106. Citat
per Costabeber, I. Ibañez, P. *El vinagre y sus efectos sobre la salud. Alimentación equipos y
tecnología*, 03-1999, 81-82.

Guzmán, M.
El vinagre. Características atributos y control de calidad. Ed. Díaz de Santos. Madrid (1998)

h

Hashizume, T.
Calcium in wine. Causes of increase in concentration and methods of elimination.
Coletanea do Instituto de Tecnologia de Alimentos. 1969/1970 3, pàg 87-113.

Hodejeu, A., Gheorghiu, V., Gritsch, J.
Removal of off-odour, metals and SO₂ from wine distillates for brandy manufacture.
Lucrari de Cercetare. (1972), 9, 127-137.

i

Ibarz, A. Carabasa, M. Garza, S. Barbosa-Cánovas, G. V.
Removal of dark compounds from clarified fruit juices by adsorption processes.
Journal of Food Engineering, (1998) 37, 25-41.

Instituto Español de normalización (IANOR). Norma Española UNE 33-135-84.
Determinación de polifenoles totales en mostos, vinos y vinagres. Abril (1984)

Ionescu, T. D.
Échangeurs d'ions en œnologie. Experiences et résultats. Presentat al XIIè Congrès
International de la vigne et du vin. Bucarest-Romanie 2-12 septembre (1968).

Ionescu, T. D.
Ion exchangers in œnology.
Bulletin de l'Office International du vin. (1969), 42 (465), 1180-1195.

j

Johnson, R. L. Chandler, B. V. Kinetics studies of adsorption of bitter principles and tritable acid from grapefruit juice. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 44. (1989) Pàg.225-236. Citat a *J. Food. Eng.* 37 pàg.25-41 .

k

Kagami, M.
Application of ion exchange resins to alcoholic beverages.
Journal of the Society of Brewing, Japan. (1971) 66 (12), 1129-1133.

Kern, M.; Wucherpfennig, K.
Removal of iron, copper, and zinc with chelating resin – and alternative to blue fining.
Wein Wissenschaft. (1991) 46, (4), 69-77.

Khrameeva, N. P.; Krivenko, S. V.
Mechanism of metal sorption from wine by cellulose phosphate.
Vinodelie i Vinogradarstvo, SSSR. (1981) 8, 14-17.

Kovac, Z.; Sljivaric, Z.; Bursac, M.
Wine stabilization by neutral ion exchange. Removal of potassium, calcium and magnesium.
Prehrambeno Tehnoloska Revija. (1978) 16 (3), 81-83.

Kovalevskii, K. A.; Paraska, P. I.; Rusanovskaya, M. V.; Kozub, G. I.; Vysochanskii, D. M.; Popa, G. M.
Flow sheet for production of calcium tartrate from wine stillage.
Sadovodstvo, Vinogradarstvo i Vinodelie Moldavii. (1980) 35 (4), 32-34.

l

Lamuela-Raventós, R. M.

El contenido polifenólico de las variedades de uva Xarel·lo y Parellada y su interés en la obtención de vinos blancos de calidad. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. Mayo 1991.

Lamuela-Raventós, R. M.; Buxaderas, S.; Singleton, V. L.; De la Torre-Boronat, M. C.; AndrésLacueva, C.; Ibern-Gómez, M.

Browning of Cava (Sparkling wine) during aging in contact with lees due to the phenolic composition. *American Journal of Viticulture & Enology*. (2000) 51 (1), 29-36.

Lamuela-Raventós, R. M; Waterhouse, A. L.

A direct HPLC separation of wine phenolics.

American Journal of Enology and Viticulture. (1994) (45) 1 –5.

Legenchenko, I. A.; Manzienko, F. S.; Dobrzhanskaya, E. V.; Fateeva, K. S.

Method of removing mineral cations from wines. SSSR Patent 1971.

Lenggenhager, T.; Lyndon, R.

Profit-generating benefits of ultrafiltration and adsorber technology.

Fruit processing (1997) 7 (7), 250-256.

Lin, W. F.; Chen, C. H.

Clarification of cane juice by ion exchange resins.

Taiwan Sugar (1991) 38 (5), 17-22.

Lin, W.F.; Hsieh, T.P.

Studies on the production of liquid sugar Taiwan sugar. (1991) 38 (2), 19-25.

Lyndon, R.

Comercialisation of adsorbertechnology in the fruit juice industry.

Fruit processing (1996) 6 (4), 130-134.

m

Mattick, L. R.; Gogel, E.V.

Acid reduction in wine by ion exchange. United States Patent. 1980.

Mattick, L. R.

Simultaneous adjustment of pH and total acidity in wine.

Food Chemistry. (1983) 10, (3), 163-172.

Mecca, F.; Andreotti, R.; Veronelli, I.

L'Aceto: Tecnologia industriale e tradizionale. Impiego nell'industria conserviera, utilizzazione in cucina. Ed. AEB 1979.

Merken, H. M.; Beecher, G. R.

Measurament of food flavonoids by high-performance liquid chromatography: a review.

Journal of Agricultural and Food Chemistry. (2000) 48 (3), 578-599.

Mourgues, J.

Utilisation des résines échangeuses d'ions. *Reveu des Œnologues* (1993) 69, 51-59.

n

Nilov, V. I.; Ogorodnik, S. T.; Ermolenko, I. N.; Lyubliner, I. P.

Purifying wine of an excess quantity of metal ions. SSSR Patent 1970.

Nilov, V. I.; Ogorodnik, S. T.; Tsylbulkova, L. P.

A method to eliminate mouse-like smells in wines using a new ion exchanger.

Sadovodstvo, Vinogradarstvo i Vinodelie Moldavii. (1971) 26 (10), 22-23.

Nilov, V. I.; Ogorodnik, S. T.

A new method of preventing turbidity in wine.

Sadovodstvo, Vinogradarstvo i Vinodelie Moldavii. (1972) 27 (1), 26-28.

o

Ogorodnik, S. T.; Balkuli, B. B.

Experimental removal of metals from a wine by a phosphoric ester of cellulose.

Vinodelie i Vinogradarstvo-SSSR. 1974 2, 17-20.

p

Pallota, U.; Cantarelli, C.

Le catechine: loro importanza sulla qualità dei vini bianchi. *Vignevisini* (1979) 4, 19-46.

Peterson, R.G; Fujii, G.R.

Two stage sequential ion exchange treatment for wine improvement.

US. Patent nº3 437-491. April 8, 1969. Citat a *AM. J. Enol. Vitic.* (1986) 37 (2)

Peterson, R. G; Fujii, G. R.

Ion exchange wine treatment. United States Patent 1969.

Pompei, C.

Grape sugar: technological aspects (production and utilization).

Bulletin de l'O. I. V. 1982, 55 (611), 25-52.

Pompei, C.

New experimental developments and new solutions for the production of rectificated must concentrate. *Industrie delle Bevande.* (1985) 14 (76), 153-161.

Postel, W. Ziegler, L. Maccagnan, G.

Tartrate stabilization of wine by cation exchanger treatment. Effect of N fractions of wine.

Weinwirtschaft. (1982) 118 (30), 824, 826, 828.

Postel, W.; Ziegler, L.; Maccagnan, G.

Studies on tartrate stabilization of wine by cation exchange treatment (I). Effects on composition of the wine. *Weinwirtschaft*. (1980) 116 (16), 512-516.

Postel, W.; Ziegler, L.; Maccagnan, G.

Studies on tartrate stabilization of wine by cation exchange treatment (II). Influence on the cationic minerals of wines. *Weinwirtschaft*. (1980) 116 (27), 829-831.

Presidencia del Gobierno (1973). *Decreto 3024/73 de 23 de noviembre, Boletín Oficial del Estado de 4 de diciembre*, sobre Reglamentación para la elaboración, circulación y comercio del vinagre de vino y de orujo, Madrid.

Presidencia del Gobierno (1977). *Orden de 31 de enero de 1977, Boletín Oficial del Estado núm. 178 de 27 de junio*, sobre Métodos oficiales de Análisis de productos derivados de la Uva, Madrid.

Presidencia del Gobierno (1979). *Orden Ministerial de 31 de julio de 1979, Boletín Oficial del Estado de 29 de agosto*, Madrid.

Presidencia del Gobierno (1983). *Orden Ministerial del 14 de febrero de 1983, que modifica el artículo 10 del decreto 3024/73 de 23 de noviembre, Boletín Oficial del Estado de 24 de marzo*, Madrid.

Presidencia del Gobierno (1993). *Real Decreto 2070/1993 de 26 de noviembre, Boletín Oficial del Estado núm. 293 de 8 de diciembre*, por el que se aprueba la reglamentación técnico-sanitaria para la elaboración y comercialización de los vinagres.

r

Rankine, B.

Using ion-exchange for prevention of tartrate precipitation in wine. *Australian Grapepower & Winemaker*. (1985) 263, 18-21.

Ratushnyi, G. D.

Stabilization of wines by ion exchange.

Sadovodstvo, Vinogradarstvo i Vinodelie Moldavii (1968) 23 (8), 40-41.

Reglamento (CEE), núm 1493/1999 del Consejo, de 17 de Mayo de 1999, por el que se establece la organización común del mercado vitivinícola (DO serie L núm. 179 de 14 de julio). Anexo IV. Lista de prácticas y tratamientos enológicos autorizados.

Romano, E.

Method for elimination of metals from must and wines.

Bulletin de l'O. I. V. (1972) 45 (502), 1049-1058.

Ruthven, D. M.

Principles of adsorption and adsorption processes. Ed New York Wiley cop. 1984.

S

Sarmiento, M.R.; Oliveira, J.C.; Boulton R.B.
Selection of low swelling materials for protein adsorption from white wines. *International Journal of Food Science & Technology*. (2000) 35 (1), 41-47.

Sarmiento, M.R.; Oliveira, J.C.; Slatner, M.; Boulton R.B.
Kinetics of the adsorption of bovine serum albumin contained in a model wine solution by non-swelling ion-exchange resins.
Journal of Food Engineering. (1999) 39 (1), 65-71.

Savrikov, E. V.; Nazarova, T. L.; Frumin, L. E.; Pavlenko, N. M.; Ogorodnik, S. T.
Sortion of iron ions from wine by the KTM-01 cation exchange texture material.
Vinodelie i Vinogradarstvo-SSSR. (1984). 3, 50-52.

Shaidi, F.; Naczki, M.
Food Phenolics. Sources, Chemistry, effects and applications Ed. Basel Technomic 1995.

Shrikhande, A. J.; Alioto, J.A.
Decharacterization of base wine and its use in the preparation of flavored beverages.
European Patent Application. 1988.

Suzuki, M. Adsorption Engineering. Ed. Kodansha Ltd. & Elsevier Science 1990.

t

The Merck Index Merck & Co Inc. Publisher. Rahwag, N. J. USA (1989)

Troncoso, A. M.; Heredia, F. J.; González, G. A.; García-Parrilla, M.
Differentiation of wine vinegars based on phenolic composition.
Journal of Agricultural and Food Chemistry (1997), 45, 3487-3492.

W

Watanabe, M.; Ogino, S.; Kagami, H.; Kazama, K.
Salicylic acid removal from wine using acid form anion exchange resins.
Journal of the Society of Brewing, Japan. (1971) 66 (10), 997-1001.

Watanabe, M.; Ogino, S.; Kagami, H.; Kazama, K.
Experimental wine-making with imported grape juice (II). Prevention of tartar deposition by cation exchange resin treatment.
Journal of the Society of Brewing, Japan. (1973). 68 (9), 687-690.

Wucherpfennig, K.; Bretthauer, G.; Neubert, S.
Analytical changes in wines as a result of various processes for tartrate stabilization, with special reference to the RE, REZ, Vf and H values suggested by Rebelein.
Weinwirtschaft. (1976) 112 (10), 222-230.

