



---

**Universidad de Valladolid**

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE  
INGENIERÍAS AGRARIAS DE PALENCIA

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**REVISIÓN SOBRE TÉCNICAS ACTUALES  
DE ESTABILIDAD TARTÁRICA EN LOS  
VINOS**

**MÁSTER EN CALIDAD, DESARROLLO E INNOVACIÓN DE ALIMENTOS**

**ALUMNO: DANIEL SANZ SANZ**

**TUTOR: JOSE MANUEL RODRÍGUEZ NOGALES**

**SEPTIEMBRE, 2012**

### RESUMEN

El ácido tartárico es uno de los ácidos mayoritarios de los vinos, que puede insolubilizarse parcialmente por la presencia de los cationes calcio y potasio, formando sales. La solubilidad de estas sales disminuye durante la fermentación alcohólica, así como por el enfriamiento del vino. Durante la conservación de los vinos y especialmente durante el invierno se produce una insolubilización espontánea de tartratos, pero a pesar de ello los vinos pueden contener en disolución una cantidad suficiente de estas sales y pueden producirse nuevas precipitaciones cuando el vino se encuentra embotellado, que puede ser evitado con un tratamiento de estabilización oportuno aplicado antes del embotellado.

Dentro de los tratamientos más extendidos en la actualidad se pueden citar sistemas que insolubilizan y eliminan los tartratos del vino (frio y ósmosis inversa), sistemas que impiden las precipitaciones tartáricas (CMC, manoproteínas y ácido metatártico), y sistemas que eliminan los cationes responsables de las precipitaciones (electrodialisis, intercambiador catiónico y ácido racémico). La presencia de sedimentos de tartrato no es admitido por los consumidores, pero los aficionados al vino cada vez lo toleran más, entendiendo que su presencia es natural y que se entiende que es un vino más rico e integro.

### ABSTRACT

Tartaric acid is one of the majority of wine acids, which may partially insolubilized by the presence of calcium and potassium cations, forming salts. The solubility of these salts decreases during alcoholic fermentation, as well as by cooling the wine. Upon storage of wines and especially during the winter there is a spontaneous insolubilization of tartrates, but nevertheless wines in solution can contain enough of these salts and new rainfall may occur when the wine is bottled, it can be avoided with appropriate stabilization treatment applied before bottling.

Among the most common treatments today can cite insolubilized systems and remove tartrates wine (cold and reverse osmosis) systems that prevent tartaric and precipitations (CMC, mannoproteins and metatártic acid), and systems that remove cations responsible of rainfall (electrodialysis, cation exchanger and racemic acid). The presence of tartrate sediment is not supported by consumers, but wine amateurs increasingly tolerate it more, understanding that their presence is natural and it is understood that a wine is richer and integrity.

# **ÍNDICE**

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
<b>2. SISTEMAS QUE INSOLUBILIZAN Y ELIMINAN LOS TARTRATOS.....</b>	<b>5</b>
2.1. TRATAMIENTO POR FRÍO .....	5
2.2. TARTRATO DE CALCIO .....	6
2.3. ÓSMOSIS INVERSA.....	7
<b>3. SISTEMAS QUE IMPIDEN LAS PRECIPITACIONES TARTARICAS .....</b>	<b>8</b>
3.1. ÁCIDO METATÁRTRICO .....	8
3.2. CARBOXIMETILCELULOSA.....	9
3.3. MANOPROTEÍNAS .....	12
<b>4. SISTEMAS QUE ELIMINAN LOS CATIONES RESPONSABLES DE LAS PRECIPITACIONES.....</b>	<b>16</b>
4.1. ÁCIDO RACÉMICO .....	16
4.2. ELECTRODIÁLISIS .....	17
4.3. INTERCAMBIO CATIONICO .....	19
4.3.1. La técnica del intercambio catiónico.....	21
4.3.2. Clases de cambiadores iónicos.....	22
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>23</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>24</b>

### Abreviaturas

THK: bitartrato potásico; TH<sub>2</sub>: ácido tartárico; g: gramos; hL: hectolitro; L: Litro; mg: miligramo; CaT: tartrato cálcico; K: potasio; Ca: calcio; H: hidrógeno; CMC: carboximetilcelulosa; OIV: Organización internacional de la viña y del vino; OGM: organismo genéticamente modificado; TS: temperatura de saturación; UE: Unión Europea.

### Palabras clave

Vino, estabilidad tartárica, bitartrato potásico, precipitación, tartrato de calcio, cristales, tratamientos.

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, por parte de algunos viticultores y bodegueros, se vienen observando ciertos cambios en el proceso de maduración de la uva. Existe una tendencia a que se produzca un desfase entre la madurez en el contenido en azúcares, más temprana y la madurez de aromas y polifenoles, más tardía. Como consecuencia, se obtendrán mostos y vinos menos equilibrados. Para conseguir aroma y polifenoles maduros se deberán fermentar mostos con elevada concentración de azúcar, obteniendo vinos excesivamente alcohólicos, mayor contenido en potasio (K), alto pH y de baja acidez total. Este tipo de vinos resultan más vulnerables a fenómenos de oxidación. Lo que supone un reto por lo que respecta a los procesos de fermentación alcohólica y maloláctica debido a los altos pH. Además debido al exceso de potasio son vinos más inestables apareciendo precipitación de bitartrato potásico (THK) (García-Ruiz, Alcántara y Martín, 1991).

La presencia de estos pequeños cristales de bitartrato de potasio en el fondo de la botella aparece generalmente como consecuencia de una disminución de la temperatura, pero no constituyen un defecto. Esta precipitación se encuentra en menor cantidad o no la encontramos en los vinos que han pasado por un proceso de estabilización (Lasanta y Gómez, 2012).

Aunque la presencia de estos cristales no afecta de forma negativa al sabor del vino, para los consumidores la presencia de estos precipitados cristalinos denota un defecto y rechazarían el vino ya que desconocen el origen del precipitado, generando desconfianza en la marca.

Una investigación realizada por microscopía electrónica de barrido (Boulangé-Petermann, Vernhet, Dupre y Moutounet, 1999) sobre el efecto de las células de levadura de vino, los polisacáridos y los polifenoles en la formación de cristales de THK adherentes sobre superficies de acero inoxidable identificó compuestos orgánicos asociados a los cristales de THK obtenidos de la estabilización en frío en vinos blancos y tintos. Las células de levadura representaban al menos el 20% de los depósitos de tartrato en tintos, en comparación con el 2% en los vinos blancos. También se observó una fuerte evolución de morfologías cristalinas entre los vinos blancos y tintos.

Existen procesos cuyo objetivo principal es inhibir la precipitación del bitartrato potásico, aunque no siempre algunos de ellos son totalmente eficaces o no son del todo estables en el tiempo (Correa y Polo, 1990).

Las técnicas de estabilización no están bien desarrolladas, ya que además de eliminar el problema de la precipitación tartárica se pueden eliminar compuestos favorables para el vino como son aromas y polifenoles modificando por lo tanto las características organolépticas del vino (Lasanta y Gómez, 2012). Por este motivo es necesario profundizar en estas técnicas para mejorar la calidad del vino tras un proceso de estabilización tartárica.

El ácido tartárico (TH<sub>2</sub>) es característico de la uva. Su contenido es variable y tiende a ser más bajo en las regiones meridionales donde las temperaturas de exposición de los racimos son más elevadas. Generalmente es el TH<sub>2</sub> el que confiere al vino su valor característico de pH (3.00-3.50), que le da una agradable sensación de frescura, mientras que una eventual carencia vuelve al vino plano y sin cuerpo (Vason, 2011). Como es sabido, el contenido de TH<sub>2</sub> tiende a disminuir en el tiempo espontáneamente por efecto de la precipitación de sus sales de calcio (Ca) y K. De aquí se desprende la importancia de un tratamiento de estabilización tartárica para evitar estas precipitaciones en la botella (Niu, Liu, Li y Hua, 2003).

Como se ha mencionado, durante la fase de fermentación se forma THK, y además, puede formarse también tartrato cálcico (CaT). El ácido tartárico natural del

vino (TH<sub>2</sub>) es capaz de combinarse con el (K) presente en la uva. La sal correspondiente (THK) es soluble en el mosto de uva, pero mucho menos cuando hay alcohol, tras la fermentación. Naturalmente, el THK sedimenta. Si no se actúa cuando el vino se encuentra todavía en el tanque, los cristales de THK sedimentarán en las botellas (Bliard, Bournérias, Luigi y Robillard, 2010).

A continuación se explica los tratamientos de estabilidad tartárica actualmente más conocidos y utilizados.

## 2. SISTEMAS QUE INSOLUBILIZAN Y ELIMINAN LOS TARTRATOS

### 2.1. TRATAMIENTO POR FRIO

Este tratamiento sigue siendo hoy en día el más explotado, utilizando tanto sistemas discontinuos como sistemas continuos (Vason, 2011). Pero lo que se busca actualmente son tratamientos alternativos, más económicos y de mejor resultado.

El tratamiento con frío, con o sin siembra de cristales, requiere una alta inversión en depósitos isotermos, equipos de frío, alto consumo eléctrico, conlleva una duración de 5 a 10 días y en el caso de realizar siembra conlleva un coste en producto y procesado. Además requiere una filtración posterior (Gómez, Palacios y Pérez, 2002). Los sistemas aplicados son una imitación de los procesos naturales de estabilización por el frío. Los vinos deben llevarse a un punto cercano a su congelación, pudiendo determinarse esta temperatura, así como también la de tratamiento. A continuación se explican los métodos más importantes de tratamiento con frío:

#### *Estabilización de larga duración*

Consiste en refrigerar el vino a la temperatura de tratamiento, cercana a la temperatura de congelación, introduciéndolo a continuación en un depósito isotérmico, dentro de una cámara frigorífica que mantenga dicha temperatura, y dejándolo durante un tiempo variable de 7 a 12 días para los vinos blancos y de algunas semanas para los tintos en el transcurso de los cuales se produce una insolubilización espontánea de los tartratos (Hidalgo, 2003; Flanzky, 2003).

### *Estabilización de corta duración*

Se reduce el tiempo de estabilización a unas 4 a 6 horas, e incluso algo menos en vinos blancos utilizando temperaturas del orden de 0°C. Se utilizan depósitos isotérmicos de fondo cónico (cristalizadores) y se siembran con tartratos molidos de un tamaño menor a 50 µm (Hidalgo, 2003).

### *Tratamiento con frío en continuo*

Es útil para bodegas que manipulan grandes cantidades de vino. Requiere una inversión muy elevada, la instalación es compleja, tiene un elevado coste energético y no se obtienen los resultados esperados: existe un aumento de pH y una disminución de acidez. Requiere adición de THK y una filtración posterior. En determinados vinos tintos este tratamiento no es efectivo por su alta carga coloidal, el resultado es más satisfactorio en vinos con pequeña carga coloidal como el caso de los blancos y rosados. Funciona de la siguiente forma: el vino a estabilizar accede a un recuperador de calor, se preenfía con el vino estabilizado y frío que sale de la línea, pasa a un intercambiador de calor acoplado a un grupo de frío. Después el vino se introduce en un dispositivo de cristalización donde se produce la insolubilización y precipitación de los tartratos (Hidalgo, 2003).

En todos los casos se realiza una siembra de cristales de tartratos finamente molidos.

Una vez que ha precipitado, el THK debe eliminarse por filtración para eliminar los cristales que se han formado de esta manera. Para esta filtración, que debe realizarse en frío para evitar que los microcristales se vuelvan a disolver, se utiliza filtros de membranas, compuestos de acetato de celulosa o polipropileno (Brugirard y Rochard, 1991). Este procedimiento presenta una serie de inconvenientes dado que no muestra un alto grado de eficacia porque también provoca la eliminación de algunas sustancias que tienen un efecto beneficioso sobre la calidad del vino. Una mejora de este procedimiento contempla la adición al vino de grandes cantidades de cristales para que el tratamiento a baja temperatura resulte más eficaz y dure menos tiempo.

## **2.2. TARTRATO DE CALCIO**

El CaT es la sal natural del vino procedente esencialmente de los residuos vínicos.

Se encuentra bajo la forma L (+). Habitualmente, cristaliza en forma de tetrahidrato. El producto favorece la inducción de la precipitación del tartrato de calcio natural del vino por la técnica de siembra (Boulton y col., 1996).

El tartrato de calcio se añade al vino como coadyuvante tecnológico para favorecer la precipitación del tártaro y contribuir a la estabilización tartárica del vino, reduciendo su concentración final de tartrato ácido de potasio y tartrato de calcio. La dosis máxima autorizada es de 200 g/hL. La adición de tartrato de calcio debe ir acompañada de una agitación y un enfriamiento del vino, seguido de la separación, por procedimientos físicos, de los cristales que se formen (Boulton y col., 1996). Se presenta como un polvo fino cristalino de color blanco a blanco crema. Insípido.

Mínguez y Hernández (1998), en un estudio en vino tinto, rosado, y blanco, compararon la estabilidad tartárica por tres procedimientos: la estabilización en frío, sin diseminación de cristal, la estabilización en frío con siembra de THK, y la estabilización en frío con siembra de tartrato de calcio. La aplicación y la eficacia de cada método se controlaron a través de la conductividad y el pH y los niveles de K y Ca. Los resultados muestran que el CaT actúa como inhibidor de la cristalización de THK y CaT, mientras que la siembra de THK sólo inhibió la cristalización de THK, y por lo tanto, los niveles de Ca en el vino no se redujeron.

### 2.3. ÓSMOSIS INVERSA

Esta técnica consiste en poner en contacto un vino con un módulo de ósmosis inversa, que tiene una membrana de corte molecular adecuado (más pequeño que el de la ultrafiltración). Se consigue que a través de ésta, en la fracción conocida como permeado, solamente pasen agua y los solutos que posean menor peso molecular (por ejemplo, el ácido acético), siendo retenidos en la matriz original (fracción llamada retenido) los componentes del vinos más característicos, que suelen ser los de mayor peso molecular (Hernández, 1990; Mínguez, 2003).

Se hace pasar a los vinos por un equipo de ósmosis inversa, donde temporalmente se elimina parte del agua que contienen, resultando unos vinos concentrados y produciendo una importante insolubilización de los tartratos que puede ser activada con un tratamiento complementario por frío. Una vez separados se restituye el agua separada en un principio, resultando de este modo estabilizados. Todo ello a temperatura ambiente y sin cambio ni alteración de su estado (Boulton, 2000; Caldwell-Ewart, 2001).



El equipo está constituido esencialmente por una bomba de alta presión que permiten vencer la presión osmótica, de un bloque de membranas y de aparatos de control (caudalímetro, indicador y regulador de presión, etc.) (Hernández, 1990).

Antes de su uso la membrana atraviesa numerosos baños con agua a alta temperatura para eliminar cualquier traza de solventes y de monómeros residuales. En particular, no puede ceder, en condiciones normales o imprevistas constituyentes susceptibles de presentar un riesgo para la salud humana (principalmente en lo concerniente al compuesto más fácilmente medible, el cloruro de sodio, debe asegurar una tasa de retención superior al 99%). La membrana no debe entrañar una modificación inaceptable de la composición de mosto de uva, ni entrañar una alteración de los caracteres organolépticos (Hernández, 1990; Buján y Artajona, 2000).

### **3. SISTEMAS QUE IMPIDEN LAS PRECIPITACIONES TARTARICAS**

#### **3.1. ÁCIDO METATÁRTRICO**

Este método (admitido en Real Decreto Nº 272/61) se emplea sobre vino terminado y lleva un coste en producto y manipulación así como la no garantía de la estabilización en largos periodos (Urbina, 1976). La dosis máxima legal de 10g/hL (Flanzy, 2003).

El ácido metatártrico se obtiene por deshidratación controlada al vacío del ácido D-tartárico al calor entre 150 y 170°C. Es un poliéster del ácido tartárico cuyos principales componentes son el monoéster y el diéster ditártrico.

Su eficacia depende de su grado de esterificación. En soluciones acuosas como son los vinos, el efecto protector no es estable, pues con el tiempo este producto tiende a hidrolizarse lentamente, formándose de nuevo ácido tartárico, el cual puede incluir una precipitación incluso mayor. (Hidalgo, 2003). Por ello este producto limita su empleo para vinos de rotación rápida y en todo caso no destinados al almacenamiento y a la conservación ya que previene las precipitaciones tartáricas durante un máximo de 9 meses. Esta pérdida de eficacia es más grande cuanto más alta es la temperatura y más bajo es el pH. Se utiliza al final de la fermentación y justo antes del

embotellado (Flanzy, 2003). No se ha de emplear en embotellados en caliente, debido a que se potencia su hidrólisis con altas temperaturas.

El ácido metatártrico impide el crecimiento y precipitación de los núcleos cristalinos, inhibiendo de esta forma la aparición de precipitados tartáricos en botella.

El mecanismo de inhibición del ácido metatártrico sobre los tartratos del vino, se explica por formar alrededor de los núcleos de cristalización una barrera, que impide la aproximación de las moléculas de tartratos insolubilizadas y por lo tanto la formación o mejor dicho el crecimiento de los cristales. Cuando la protección es insuficiente y las condiciones de insolubilización de los tartratos son adecuadas, entonces se puede producir un fenómeno de inhibición parcial, formándose entonces cristales de tartratos anómalos y de formas irregulares (Hidalgo, 2003).

Celotti, Borgia y Zoccolan (1999) realizaron un trabajo experimental demostrando que el ácido metatártrico tiene unas características eléctricas que confirman su afinidad con el bitartrato potásico.

### **3.2. CARBOXIMETILCELULOSA (CMC)**

La carboximetilcelulosa (CMC), ha sido cuestionada durante varios años hasta conseguir su autorización para uso enológico (Resolución OENO 2/2008). Implica una metodología de preparación algo complicada. En 2003, 2004, 2005 y 2006 se realizaron pruebas dirigidas por el Comité Interprofesional de Vinos de Champagne (CIVC) en Moët & Chandon que dieron lugar a la aprobación de la Organización internacional de la viña y el vino (OIV).

La CMC fue autorizada por la Comunidad Europea en 2009 como alternativa a los tratamientos tradicionales por electrodiálisis o por frío utilizados para la estabilización tartárica de los vinos. Puede sustituir completamente al tratamiento por frío. Evita la formación de cristales de THK, con dosis de 5 g/hL. Conlleva coste en producto y manipulación (Cortell y Michelena, 2009).

Este derivado de la celulosa, extraído solo a partir de madera destinada a la enología (para evitar riesgos de contaminación de los productos por una fuente de organismos modificados genéticamente (OGM) que puede provenir del algodón) y de bosques gestionados de forma sostenible, se ha utilizado durante décadas en un elevado número de preparaciones alimenticias (E468). Tiene la ventaja de ser completamente neutro a nivel organoléptico y muy eficaz para estabilizar los vinos

frente al THK. Su acción se sabe que es eficaz durante al menos 4 años (Bliard, Bournérias, Luigi y Robillard, 2010).

Aunque es una técnica costosa, varios investigadores han demostrado que la CMC es una excelente alternativa; muy superior al ácido metatárttrico que se hidroliza en el tiempo (Bliard, Marchal y Robillard, 2011).

La CMC es un inhibidor de la cristalización. Su mecanismo de acción todavía es objeto de hipótesis. Se supone que, ya desde que inician a formarse los cristales, la CMC se deposita sobre algunas caras y los iones K o bitartrato ya no pueden hacer crecer el cristal (figura 1). Se adiciona tras la filtración.

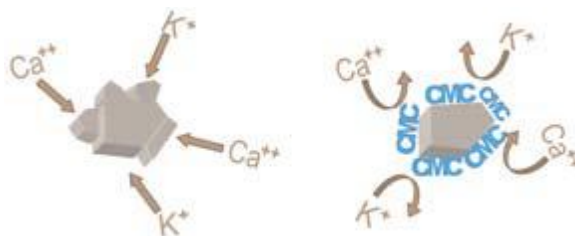


Figura 1. Acción del CMC

Mediante una prueba de minicontacto, se puede estimar en pocos minutos la eficacia del producto. El principio es determinar la diferencia de conductividad del vino a estudiar antes y después de la introducción del bitartrato de potasio.

Se recomienda utilizar CMC sobre todo en vinos blancos y rosados. En los vinos tintos, existe el riesgo de una pérdida de materiales coloidales por lo que es necesario efectuar unas pruebas específicas para evitar problemas después del embotellado. Se puede decir que cuantos más ricos son los vinos en polifenoles, mayor es el riesgo de formación de turbidez (Marchal, Laigre, Jeandet, Robillard y Legras, 2009).

En vinos blancos la probabilidad de éxito es prácticamente del 100% si se toman ciertas precauciones. Es necesario seguir unas recomendaciones: las CMC pueden reaccionar con las proteínas formando una inestabilidad coloidal. Por tanto, se recomienda efectuar siempre una prueba de estabilidad proteica al calor para asegurar que no se forme una nueva turbidez más tarde. Del mismo modo, se recomienda efectuar una prueba de estabilidad al frío para estar seguros de que no haya ninguna turbidez visible a la temperatura de consumo, enfriando el vino a  $-4^{\circ}\text{C}$  y verificando cada día la aparición o no de cristales y si no aparecen en los primeros seis días se

considera estable (método recomendado por la O.I.V.) (Marchal, Laigre, Jeandet, Robillard y Legras, 2009).

Como cualquier otra técnica aditiva, la CMC es activa sobre la sal del ácido tartárico hasta un cierto límite. En comparación con el THK, con el CaT es menos activa, pero existe actividad. Es necesario saber que si el vino es inestable con respecto a las dos sales tartáricas THK y CaT y que si la inestabilidad frente al THK es muy elevada, la CMC adicionada al vino se movilizará para impedir la formación de estos cristales y por tanto estará menos disponible para inhibir la cristalización del CaT (Hidalgo, 2003; OIV, 2001).

Debido a su estructura molecular, la CMC, se comporta de manera similar al ácido metatátrico, como coloide protector; se une a la superficie del THK disuelto impidiendo el crecimiento de cristales; pero su ventaja es que no es sensible a la temperatura. En resumen, hay una serie de ventajas en el uso de la CMC (Zamora, 2010):

- Economía energética (supresión del tratamiento al frío)
- Eficacia incluso en vinos muy inestables (Temperatura de saturación (TS) ~25)
- Ningún impacto sensorial
- Estabilización tanto de THK como de CaT
- Buena estabilidad en el tiempo
- Buen perfil alimentario
- Precio muy económico (0,05 €/hL)

Por el contrario, en vinos no totalmente estabilizados a nivel proteico pueden aparecer precipitados filamentosos (Zamora, 2010). En vinos con una alta TS, es decir, muy inestables tartáricamente (TS > 18°C) el efecto de la CMC es limitado, y también lo es frente al CaT.

Una filtración inmediatamente después de la dosificación del producto sería negativa para este proceso mientras que un tiempo de espera de unos 4 días hace que la capacidad de filtración sea similar a la de un vino no tratado con CMC, es decir, a mayor dosis, mayor tiempo de espera, dentro de unos límites.

Un estudio de Gerbaud, Gabas, Blouin y Crachereau (2010), demostró la inhibición de cristales de THK mediante el uso de CMC. Se ensayó en un vino modelo y en vinos adicionados con sal de  $\text{TH}_2$  con riesgo de cristalización y THK en exceso. El tiempo para que aparezcan cristales se registró mediante el control de la conductividad y se calculó la proporción de inhibición. A 11,5 °C, 0,5 mg/L de CMC inhiben la cristalización de THK. El efecto inhibitorio aumentó de forma exponencial con la concentración creciente de CMC y fue varias veces mayor que la de los polisacáridos y los polifenoles, los coloides protectores en vino. A 2 °C, 30 mg/L de CMC tuvieron el mismo efecto inhibitorio que 10 mg/L a 11,5 °C. Por otro lado vinos tintos y blancos se refrigeraron durante 3 semanas a -4 grados con CMC o ácido metatátrico. Los resultados mostraron que la adición de 20 mg/L de CMC tiene un efecto inhibitorio equivalentes a 100 mg/L de ácido metatátrico. Además, un tratamiento térmico de los vinos (durante 8 días a 30 °C y durante 2 meses a 0 °C) no modificó la eficacia de la CMC a las dosis de 5 y 20 mg/L de CMC a diferencia de lo observado para el ácido metatátrico.

### 3.3. MANOPROTEINAS

Las manoproteínas constituyen la segunda gran familia de polisacáridos presentes naturalmente en el vino (Vidal et al., 2004). En abril de 2006, la CE autorizó el uso de manoproteínas en el sector vitivinícola (OIV, 2006). Representa una alternativa natural a los actuales tratamientos. Su uso permite reducir el consumo de agua y de energía. La presentación en forma líquida permite su adición directa al vino antes del embotellado, ofreciendo de esta forma una eficacia y una flexibilidad de tratamiento óptimas (Bouissou y col., 2007).

Las manoproteínas se obtienen industrialmente a partir de la lisis de las levaduras del vino. El objetivo de la utilización de estas sustancias es reproducir de manera normalizada, mediante la simple adición de manoproteínas en el interior de una cuba, el proceso que se produce de forma natural en un vino con lias de levaduras (Gonçalves, Heyraud, Pinho y Rinaudo, 2002; Guadalupe, Martínez y Ayestarán, 2010).

La acción preventiva de las manoproteínas sobre la cristalización tartárica de los vinos está despertando un interés cada vez mayor. Sin embargo, todavía es escaso el conocimiento que se tiene acerca de la diversidad de manoproteínas de levadura y su efecto sobre los vinos. Estas diferencias son el origen de sus

propiedades funcionales y de sus efectos sobre el vino, que van desde la mejora del volumen en boca hasta la inducción de la estabilidad tartárica (Feuillat, 2003; Guadalupe, Martínez y Ayestarán, 2010).

Los trabajos de Lubbers, Leger, Charpentier y Feuillat, (1993) mostraron el efecto de las manoproteínas sobre la estabilidad tartárica de los vinos. El vino criado varios meses sobre las lías, es más estable frente a las precipitaciones tartáricas y puede no necesitar un tratamiento suplementario de estabilización (Vidal y col., 2004).

Tal como es conocido, la pared de las células de la levadura tiene un espesor de aproximadamente 70 nm y representa de un 15 a un 25% del peso en seco de la célula (Bacon, Farmer, Jones y Taylor, 1969) y es una fuente importante de polisacáridos. De hecho consiste en un 90% de polisacáridos consistiendo el resto en proteínas y lípidos. Su composición varía en función de la cepa de la levadura. Los polisacáridos de la pared de las levaduras consisten principalmente en glucanos, manoproteínas y quitina. Se ha observado que los polisacáridos de las levaduras, tal como los de la uva, participan en la formación del cuerpo y la estructura de los vinos y también se unen a los taninos, reduciendo su acción agresiva (Kaptein, Van Den Ende y Klis, 1999).

Las manoproteínas utilizadas en enología, en general, son obtenidas de dos formas:

1. Por un método físico que consiste en tratar las paredes celulares de la levadura a temperaturas muy elevadas (120 °C), en un medio acuoso, y recuperarlas directamente tanto por liofilización como por precipitación del etanol y secado centrífugo del precipitado. Estas manoproteínas no presentaban una eficacia particularmente alta para la mayoría de los vinos (Chalier y col., 2007).

2. Por un método enzimático en el que la hidrólisis de las paredes celulares de la levadura libera manoproteínas por acción de  $\beta$ -glucanasas, reduciendo los polisacáridos de alto peso molecular, tales como pectinas y glucanos y estabilizar además, los aromas y el color, y facilitar las operaciones de clarificación que pueden ser menos intensas y tener, por lo tanto, un efecto menos invasivo sobre las características del vino (Chalier y col., 2007).

La levadura utilizada pertenece, en particular, a la especie *Saccharomyces cerevisiae* y la cantidad de manoproteínas utilizadas en el vino es preferentemente inferior a 30 g/hL (Klis, Mol, Hellingwerf y Brul, 2002).

Estos dos métodos pueden proporcionar productos inadecuados. En efecto, se encontró que las manoproteínas aisladas por estos métodos son parcialmente insolubles y/o contienen impurezas insolubles. Para evitar estos problemas, sería necesario filtrar el vino para eliminar las sustancias insolubles a través de un post-tratamiento, con el riesgo de eliminar también manoproteínas funcionales (Klis, Mol, Hellingwerf y Brul, 2002; Nunez y col., 2006).

El rol de coloide protector de las manoproteínas es bien conocido en vinificación (Lubbers, Leger, Charpentier y Feuillat, 1993; Moine-Ledoux y Dubourdieu, 1997; Moine-Ledoux y Dubourdieu, 1999). Otras propiedades han sido evidenciadas, como por ejemplo el uso de manoproteínas para estabilizar la turbidez proteica (Ledoux, Dulau y Dubourdieu, 1992; Waters, Pellerin y Brillouet, 1994).

Las manoproteínas previenen la formación de cristales; la eliminación parcial o completa de los coloides protectores presentes en los vinos genera una modificación del equilibrio que lleva a una disminución de la estabilidad tartárica. El mecanismo de acción se define como un tipo de inhibición competitiva, limitando la formación cristalina (Moutounet, Battle, Saint Pierre y Escudier, 1999). Las manoproteínas inhiben la nucleación de los cristales (etapa inicial de la formación cristalina), su efecto sobre el crecimiento cristalino es menos importante. Por tanto, la protección de un vino frente a la inestabilidad tartárica es efectiva sólo en ausencia de cristales (Moutounet, Battle, Saint Pierre y Escudier, 1999).

Este uso de manoproteínas demuestra ser muy eficaz contra la cristalización tartárica en los vinos durante un periodo de al menos 18 meses (Moine-Ledoux, y Dubourdieu, 2002).

En las prácticas que realicé en la bodega Matarromera, S.L. evalué un producto comercial cuya composición se basa en un complejo polisacárido (manoproteínas) a base de polisacáridos solubles procedentes de paredes altamente purificadas de levaduras (*S. cerevisiae*). Un ejemplo de su efectividad se muestra en las figuras 2 y 3 obtenidas mediante el análisis de su estabilidad tartarica con un equipo Tartarcheck. Es un instrumento que permite evaluar de forma rápida (10 minutos) la estabilidad



tartárica midiendo la diferencia entre la conductibilidad de un vino tal cual y aquella del mismo vino en presencia de un exceso de THK a 0°C.

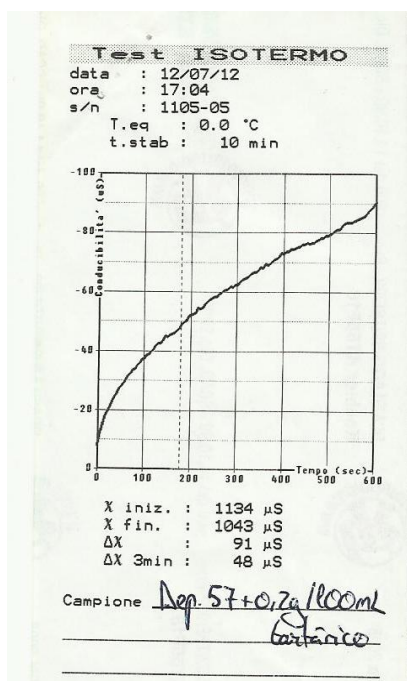


Figura 2. Vino inestable

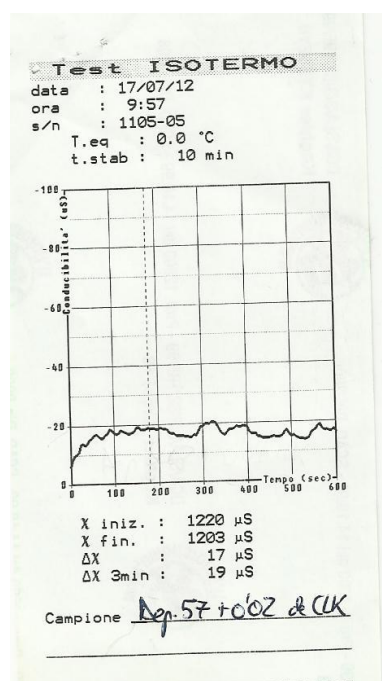


Figura 3. Vino estable

En la figura 2 se muestra el análisis de un vino tinto tempranillo, cosecha 2010 (previamente filtrado) que se le provocó una elevada inestabilidad tartárica mediante la adición de ácido tartárico en una dosis de 200 g/hL, dando como resultado una diferencia de conductibilidad de 91 µS.

A continuación a este vino se le añadió una dosis de 20 g/hL del producto con manoproteínas y se volvió a analizar (figura 3), dando como resultado una diferencia de conductividad de 17 µS.

En bodega normalmente se considera estable un vino que posee una disminución de conductividad inferior a 25-30 µS. Con lo cual, este producto rico en manoproteínas fue eficaz.

Además se analizó la acidez total, el pH, la turbidez y el índice colorimétrico del vino testigo y del vino después de provocarle la inestabilidad y estabilizarlo con las manoproteínas. Los resultados fueron:



### A. Vino testigo

Ac.Tot.	pH	Turbidez	I.C
5,25 g/L	3,69	0,50 ntu	1,429 nm

### B. Vino inestable estabilizado con manoproteínas

Ac.Tot.	pH	Turbidez	I.C
5,25 g/L	3,49	1,97 ntu	1,780 nm

Observamos que la acidez y pH prácticamente no varían, mejora la intensidad colorante pero como único factor negativo aparece de una mayor turbidez.

## 4. SISTEMAS QUE ELIMINAN LOS CATIONES RESPONSABLES DE LAS PRECIPITACIONES

### 4.1. ÁCIDO RACÉMICO

La estabilidad de los vinos frente al THK se consigue con una relativa facilidad mediante un tratamiento por frío, pero cuando se trata del CaT, su precipitación en estas condiciones es lenta e irregular, pudiendo producirse insolubilizaciones a lo largo del tiempo e incluso en condiciones de temperatura más elevada de hasta 20°C a 25°C (Hidalgo, 2003).

El Ca en los vinos no solo produce precipitaciones con el TH<sub>2</sub>, sino también con otras sustancias como el ácido oxálico, mícico, glucónico, etc., que afectan a la estabilidad y limpidez de los mismos. La eliminación parcial del Ca puede ser, por lo tanto, una eficaz solución para evitar la formación de estas sales y por lo tanto de evitar su insolubilización y precipitación (Weininger y Stermitz, 1988; Hidalgo, 2003).

El ácido racémico o, mejor dicho, ácido tartárico racémico es simplemente ácido DL-tartárico ópticamente inactivo, que combinándose con el Ca forma una sal de racemato cálcico muy poco soluble, del orden de 32 mg/L frente a 266 mg/L del CaT, en consecuencia se produce una precipitación que reduce la concentración de Ca en los vinos (De Rosa, 1963; Martini, 1968). Por lo que es conveniente añadirlo en agitación e incluso manteniendo el vino cierto tiempo en frío. La precipitación se produce en 3 días, aunque es preferible esperar de 6 a 7 días para una mayor seguridad (De Rosa, 1997; Hidalgo, 2003).

## 4.2. ELECTRODIÁLISIS

La tecnología de la electrodiálisis pretende sustraer de manera selectiva los iones que son responsables de la precipitación tartárica, siempre de una forma controlada y sin necesidad de refrigerar el vino (Beláustegui y col., 1999).

Es un método reciente, conocido por su eficacia y su precisión durante el tratamiento. Esta tecnología requiere sin embargo una cierta tecnicidad y tanto la inversión inicial como su funcionamiento son costosos. Como representa la figura 4, el vino circula entre dos placas de diferente potencial eléctrico, esta diferencia de potencial eléctrico provoca la migración de las moléculas a través de unas membranas selectivas, unas de tipo aniónico permeable a los aniones tartratos y otras de tipo catiónico permeables a los cationes Ca y K, reduciendo de esta forma la carga iónica del vino (Saint Pierre y col., 1995).

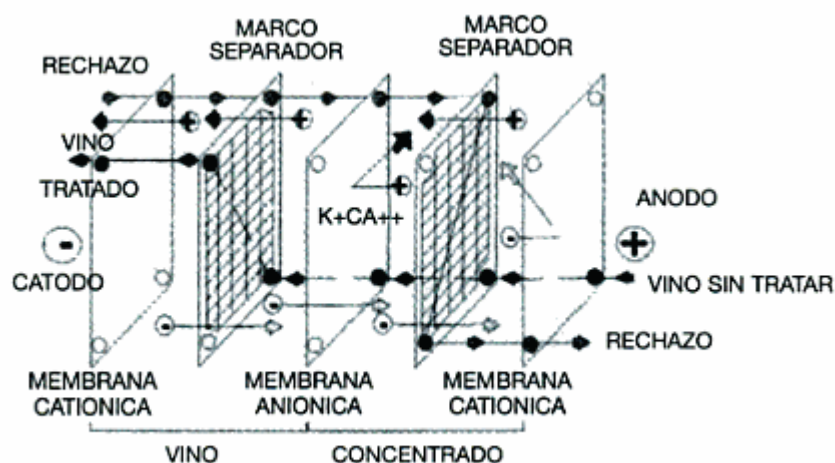


Figura 4. Célula de electrodiálisis

Con lo cual, la electrodiálisis es una técnica de separación que utiliza como fuerza motriz un campo eléctrico que actúa en el interior de un sistema de membranas permeables selectivas.

Las membranas utilizadas son de tipo selectivo, por lo que no tienen una verdadera función de filtración del vino, sino que sirven únicamente para separar los iones contenidos y para aislar los electrodos empleados para crear el campo magnético (Beláustegui y col., 1999). El mecanismo de separación de los iones se activa en función de parámetros físico-químicos (diferencia de potencial, carga de los electrolitos, etc.).

Esta técnica estabiliza el producto a temperatura ambiente, no desnaturaliza los coloides de matriz proteica, no afecta las sustancias colorantes y no modifica las estructuras coloidales especialmente importantes para el soporte de los olores y la estructura del vino. La electrodiálisis, además de separar el ión tartrato y el ión K, en parte separa también otras especies iónicas, como el Ca, mejorando posteriormente la estabilidad del vino allá donde por ejemplo la técnica de estabilización tartárica por frío no tiene efecto alguno (Benítez y col. 2003).

Algunas de las recomendaciones que establece la OIV son:

a) Las membranas son planas y dispuestas alternativamente en un sistema típico de un filtro-prensa, que establece compartimentos de tratamiento (vino) y de concentración (agua de rechazo).

b) las membranas de intercambio de cationes se adaptarán a la extracción de cationes sólo y en particular: ión K y Ca.

c) Las membranas de intercambio aniónico se adaptarán a la extracción de aniones sólo y especialmente de aniones tartrato.

d) El equipo utilizado será operado bajo un sistema de control que tiene en cuenta la inestabilidad de cada vino (OIV, 1993).

Se puede numerar una serie de ventajas (Pozo, 2010):

- Rapidez: El proceso se realiza en continuo, y al contrario de otros procesos en frío, con la electrodiálisis el vino entra y sale sin pasar ningún tipo especial de filtrado, quedando preparado para ser embotellado directamente
- La electrodiálisis permite decidir el nivel de precipitación, ya que se mide la conductividad del vino y permite decidir el momento exacto de estabilización en que se quiere dejar el vino.
- Respeto del color y de la estructura del vino.
- Garantía de la estabilidad tartárica en vinos blancos, tintos y rosados.
- Respeto de las cualidades organolépticas.
- Mantenimiento de la integridad coloidal del vino (el vino no se filtra, sino que corre por la superficie de una membrana).
- Estabilidad parcial respecto al Ca.
- Rentabilidad del servicio.

- Ahorro energético. No hay mermas, no se necesitan aditivos y se consume entre ocho y diez veces menos energía que en los sistemas convencionales de tratamiento por frío. Además no es necesaria la presencia continua de un operario para controlar el proceso.

Aunque la parte negativa es que es necesaria una inversión muy elevada, el equipamiento es extremadamente complejo, hay elevados costes de proceso y mantenimiento, así como una calidad de producto final algo cuestionada. Existe además un elevado sobrecoste en la gestión de residuos debido a que el permeado contiene gran concentración de sales (Amati, Ferrarini, y Barbieri, 1997).

Soares y col., (2009), realizaron experimentos con la electrodiálisis en vinos blancos, rosados y tintos, La prueba de minicontacto se realizó durante un tiempo de ejecución máximo de 65 horas y el uso de cristales de KHT con dos distribuciones diferentes de tamaño de partícula. La estabilidad tartárica de los vinos se evaluó mediante la prueba de frío y por la temperatura de saturación. La prueba de minicontacto predice una desionización requerida para estabilizar el vino que es fuertemente dependiente de tiempo de ejecución y también está influenciada por la granulometría del cristal KHT. Esta prueba puede predecir una desionización precisa que asegura la estabilidad tartárica del vino tratado con electrodiálisis, siempre que el tiempo de ejecución se ajuste de forma empírica para cada tipo de vino. Los resultados muestran que es necesario el uso de KHT con una distribución de tamaño controlada con el fin de mejorar la repetibilidad de la prueba minicontacto.

### 4.3. INTERCAMBIADOR CATIONICO

Es una técnica del intercambio catiónico (autorizada por la O.I.V según la resolución Oeno 43/2000 y por la UE según el reglamento 606/2009), que precisa una inversión menor que en el resto de técnicas. El tratamiento por intercambio catiónico supone un 41,9% del coste estimado para el tratamiento por frío y un 45,8% del coste estimado para la electrodiálisis (Gómez, Palacios y Pérez, 2002), ofreciendo además otros beneficios como son una ligera disminución del pH y ligero aumento de la acidez total, al respetar en mayor medida la presencia de ácido tartárico. Parece ser que el intercambio catiónico en cuanto a costes es el mejor método del mercado; sin embargo, los estudios realizados hasta ahora sólo se han centrado en evaluar la modificación en los parámetros físico-químicos del producto final; no se ha realizado ningún estudio detallado de la composición aromática y perfil polifenólico del vino. Y es

muy probable que una parte de sus aromas y polifenoles se queden retenidos en la resina porque esta técnica normalmente se utiliza para aislar y cuantificar los aminoácidos, precursores y aromas de los mostos y vinos, reteniendo también los polifenoles no ionizados.

El principio de funcionamiento se basa en el intercambio de cationes disueltos en un medio líquido por otros cationes (fundamentalmente de la misma carga) soportados sobre un lecho fijo. En el caso que nos ocupa, se trata de capturar cationes  $K^+$  y sustituirlos por protones ( $H^+$ ). De este modo, se evita la formación de THK, favoreciendo la presencia de ácido tartárico. Una característica importante de la resina debe ser la selectividad, esto consiste en eliminar de manera selectiva el catión que se desea, respetando al máximo otros cationes presentes en el medio (Bordeu y Cristi, 2001). Cuando se trabaja con un medio que contiene distintos cationes, como es el caso del vino, la selectividad es muy importante. La selectividad de las resinas catiónicas, en general, no es una característica estándar, pero puede ser inducida por un sistema específico de activación.

Se ha comprobado la eficacia de este proceso en el caso de los vinos blancos, y en concreto de la zona del Jerez. También se han realizado algunos estudios en el caso de vinos tintos, con unos resultados que nos invitan a pensar que pudiera resultar una técnica muy efectiva a la hora de solucionar los problemas de estabilidad frente a la precipitación tartárica y de falta de acidez de los vinos tintos de zonas cálidas, añadiendo, además, el efecto que tendría sobre el color, debido a la estrecha relación existente entre el pH y el color de los mostos y vinos (Lasanta, 2009).

Algunas condiciones de la OIV para el tratamiento con resinas catiónicas para asegurar la estabilidad tartárica de los vinos son:

- El tratamiento debe limitarse para la eliminación de cationes en exceso.
- El vino se tratará previamente por frío (solo se tratará por resinas de intercambio de cationes la fracción mínima de vino necesaria para la obtención de la estabilidad).
- El tratamiento se realizará con resinas de intercambio iónico regeneradas en ciclo ácido.
- Las resinas no deben producir modificaciones excesivas en la composición físico-química y las características sensoriales del vino (Cortell y Michelena, 2009).

- El tratamiento no debe disminuir la concentración de cationes metálicos del vino por debajo de 300 mg/l.
- El tratamiento no debe hacer bajar el pH del vino a menos de 3,0 y la disminución no debe exceder 0,3 unidades de pH.
- La resina no debe transmitir al vino materias o características que normalmente no existen en el vino.

Por tanto el intercambio catiónico sobre resinas de adsorción se utiliza en enología para la estabilización tartárica de los vinos. No está autorizado el intercambio aniónico para disminuir la acidez volátil de los vinos.

### 4.3.1. La técnica del intercambio catiónico

Las resinas de intercambio catiónico para la estabilización tartárica ofrecen una alternativa de tratamiento para vinos difíciles o imposibles de estabilizar de forma rápida y económica por medio de frío. Esta alternativa es independiente de la facilidad de cristalización del vino y se basa en la eliminación del catión K de la disolución, disminuyendo su producto de solubilidad. Teóricamente la eliminación del catión K podría ser tan completa como se desee y permitiría alcanzar una estabilidad perfecta en cualquier vino con sólo someterlo a esta técnica (Flancy, 2003; Hidalgo, 2003).

Para el tratamiento del mosto o vino es recomendable que esté lo más limpio posible, así se aumenta considerablemente la vida útil de la resina de intercambio catiónico, sobre el vino no puede haber restos de bentonita, gelatina, carbón o sólidos en suspensión en general. Es recomendable, antes de iniciar un tratamiento de intercambio catiónico, conocer previamente los valores de acidez total, pH, concentración de K<sup>+</sup> y conductividad eléctrica del vino. A partir de estos valores se determina el volumen de vino que debe pasar por la columna de intercambio que suele variar entre el 5 y el 25% del volumen total (Berovic y Kosmerl, 2008).

El consumo eléctrico del sistema es muy bajo, dependiendo del modelo desde 0,37 hasta 2 kW. La vida útil puede llegar hasta los 140.000.000 de litros estabilizados. No es necesario tratar el volumen total de vino, se trata solo el porcentaje relativo al exceso de potasio (Dyer, Hudson y Williams, 1993).

### 4.3.2. Clases de cambiadores iónicos

Atendiendo a la naturaleza química del cambiador de iones se pueden clasificar en orgánicos e inorgánicos, y ambos a su vez en naturales y artificiales o sintéticos.

Como inorgánicos naturales, tenemos por ejemplo las zeolitas, y como compuestos inorgánicos artificiales tenemos óxidos de zirconio, torio, wolframio y especialmente el fosfato de circonio, que poseen propiedades intercambiadoras de iones, de interés. Presentan el inconveniente de no ser resistentes a los ácidos (o a los álcalis), por lo que la solución empleada debe tener un pH próximo a 7, lo que constituye un serio inconveniente.

Entre los orgánicos naturales, se pueden citar la celulosa, algodón, lana, los ácidos húmicos, etc. La introducción de ciertos grupos funcionales en estos productos naturales, da lugar a cambiadores iónicos de interés, tal por ejemplo, grupos sulfónico, carboxílico, aminas primarias, secundarias o terciarias (Sánchez y Sanz, 1985).

A la clase de intercambiadores orgánicos sintéticos, corresponden las de mayor interés, que reciben el nombre de resinas de intercambio iónico.

#### RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Se denominan resinas, porque la matriz porosa tridimensional que soporta los grupos cambiadores está constituida por una resina sintética, obtenida por condensación o polimerización.

El polímero obtenido (poliestireno) es termoplástico y soluble en diversos disolventes orgánicos. Por sulfonación, se obtiene un derivado, pero soluble en agua. Para conseguir la matriz o mezcla porosa tridimensional, es preciso añadir, en el momento de la polimerización, un agente reticulante, que haga de puente entre las cadenas de poliestireno. Este agente reticulante es el divinilbenceno (Mira, Leite, Da Silva y Curvelo-García, 2006).

La resina obtenida (fuertemente ácida) se caracteriza por su estabilidad térmica pues el grupo sulfónico no se hidroliza ni a 120°C. Tiene gran capacidad de intercambio, lo que se expresa en miliequivalentes de catión que puede intercambiar por gramo de resina, y es de alrededor de 5 meq por gramo. Como resina fuertemente ácida y catiónica, su intercambio catiónico apenas viene influenciado por el pH de la solución (Perry y Green, 2001).

Para comprender el proceso de intercambio iónico, debemos representar esquemáticamente una resina como un retículo poroso tridimensional con cargas eléctricas en su superficie y entre los poros, que están compensadas por el número apropiado de iones de signo contrario. Estos iones son móviles y pueden ser reemplazados por otros iones del mismo signo de carga procedentes de la solución. El reducido calor de intercambio, de pocas kilocalorías/mol, nos indica que no intervienen enlaces químicos (Mira, Leite, Da Silva y Curvelo-García, 2006). Los iones procedentes de la solución llegan a la resina por un proceso de difusión desde el seno de la solución, que puede ser de dos tipos:

1) Difusión por película: es la difusión desde el seno de la solución a la superficie de la resina.

2) Difusión por partícula: es la difusión de los iones desde la superficie de la resina hacia su interior a través de los poros de la misma.

La temperatura influye poco en el orden de la selectividad, excepto cuando hay cationes pesados, que puede alterar completamente el orden.

Un estudio de Bordeu y Cristi (2001) evaluó la efectividad de resinas de intercambio catiónico en ciclo ácido para estabilizar vinos tintos respecto a tartratos dentro de los límites estipulados por la OIV. Vinos inestables, tratados o sin tratar previamente por frío fueron sometidos a intercambio catiónico y mezclados en porcentajes crecientes con el vino original. Una mezcla de 20% de vino sometido a intercambio con un 80% de vino sin tratar fue suficiente para asegurar la estabilidad de vinos tratados previamente por frío. Este tratamiento permitió conservar las cualidades sensoriales y químicas dentro de los límites de la OIV. Pero fue imposible obtener la estabilización tartárica del vino por intercambio catiónico cuando estos no recibieron previamente el tratamiento de frío.

## 5. CONCLUSIONES

La estabilidad tartárica de los vinos es una regla que se imponen las bodegas desde el punto de vista de comercial ya que hay que adaptarse a las necesidades del consumidor. Esto hace que se evolucione hacia técnicas más sofisticadas que permitan reducir costes y equipo en comparación con técnicas más antiguas y utilizadas como la estabilización por frío.



Todas las técnicas tienen sus pros y sus contras, ya sea por gasto económico o porque realizan una perfecta estabilización del vino pero pueden influir en otros aspectos como es en composición aromática y perfil polifenólico del vino como puede ocurrir con el intercambio iónico. Por ello, estos tratamientos actualmente siguen en evolución buscando cada vez menos riesgo, mejorar la calidad, preservar la integridad de los vino, respetar el medio ambiente, optimizar los procesos o reducir costes.

Es lógico que este proceso evolutivo sea largo, ya que cada vez surgen nuevas tecnologías, todo debe ser aprobado por los organismos de control y cada bodega deberá adaptarse a un proceso según su cantidad de producción.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Abrams, I.M., Millar, J.R. (1997). Reactive and functional polymers. Elsevier, 35, 7-22.
- Amati, A., Ferrarini, R., Barbieri, P. (1997). Autoarricchimento dei mosti con membrane permeoselettive. Industrie delle Bevande, Istituto di Ind. Agrarie, Univ. degli Studi di Bologna, 26, 23-25.
- Bacon, J.S.D., Farmer, V.C., Jones, D., Taylor, I.F. (1969). Biochemical Journal, 114, 557-567.
- Bajard-Sparrow, C., Caussette, M., Fauveau, C., Latham, P., Pellerin, P., Lankhorst. (2007). Un nuovo ingrediente per la stabilizzazione tartarica. Vignevini, nº11.
- Beláustegui, Y., Elejalde, E., Hilera Crespo, R., Valle, B., Ochoa-Martínez, J. (1999). Estabilización del vino mediante la técnica de la electrodiálisis. Alimentación, Equipos y Tecnología, pp. 65-70.
- Benitez, J.G., Macias, V.M.P., Gorostiaga, P.S., Lopez, R.V., Rodriguez, L.N. Comparison of electrodialysis and cold treatment on an industrial scale for tartrate stabilization of sherry wines. Journal of Food Engineering, 58, 373-378.
- Berovic, M., Kosmerl, (2008). Monitoring of Potassium Hydrogen Tartrate Stabilization by Conductivity Measurement. T. Acta Chimica Slovenica, 55, 535-540.

- Bliard, C., Bournérias, P., Luigi, M., Robillard, B. (2010). Cellulose gum: a new alternative for wine tartaric stability. Tentative of structures determination involved in the haze formation after CMC addition in wine. Technical Wine Symposium, Adelaïde (USA).
- Bliard, C., Robillard, B., Marchal, B. (2011). Courte mise au point sur les gommages de cellulose (CMC) après une année d'utilisation. La Revue des Oenologues, n°139.
- Bordue, E., Cristi, X. (2001). Estabilización tartárica de vinos tintos mediante resinas de intercambio iónico. Ciencia e Investigación Agraria, 28, 67-72.
- Boulange-Petermann, L., Vernhet, A., Dupre, K., Moutounet, M. (1999). KHT cold stabilization: A scanning electron microscopy study of the formation of surface deposits on stainless steel in model wines. Vitis, 1, 43-45.
- Boulton, R.B. (2000). The evolution of the technology of winemaking - 1950 to 2000. Proceedings of the ASEV 50th Anniversary Annual Meeting, Seattle (USA).
- Boulton, R., Singleton, V., Bisson, L., Kunkee, R. (1996). Principles and practices of winemaking. Springer, University of California, Davis (USA), pp 604.
- Buján, J., Artajona, J. (2000). Enología. Cuadernos del Vino. Rubes, Barcelona (España).
- Brugirard, A., Rochard, J. (1991). Aspects pratiques des traitements thermiques des vins. Bourgogne Publications s.a.r.l., Chaintre (France), pp. 265.
- Caldwell-Ewart, C. (2001). Creating a winery to match a vineyard. Practical Winery and Vineyard Journal, pp. 21-27.
- Celotti, E., Borgia, L., Zoccolan, E. (1999). Evaluation of the Electrical Properties of Some Products Used in the Tartaric Stabilization of Wines. American Journal of Enology and Viticulture, 50, 343-350.
- Chalier, P., Angot, B., Delteil, D., Doco, T., Gunata, Z. (2007). Interactions between aroma compounds and whole mannoprotein isolated from *Saccharomyces cerevisiae* strains. Food Chemistry, 100, 22-30.

- Correa, I., Polo, MC. (1990). Treatments for the stabilization of wines against tartrate precipitations. *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos*, 30, 10-22.
- Cortell, A., De Michelena, R. (2009). Normativa de prácticas enológicas con la nueva OCM. Nuevas herramientas para los enólogos. Miembros grupo expertos prácticas enológicas del Comité consultivo UE. Consultado en <http://www.agro-alimentarias.coop> el 17-08-12.
- De Rosa, T. (1963). Esperienze di decalcificazione di un vino a mezzo di acido tartarico racemico. *Rivista di Viticoltura e di Enologia*, 6, 222.
- De Rosa, T. (1997). *Tecnología de los vinos*. Mundi-Prensa, Madrid (España), pp. 365.
- Dyer, A., Hudson, M.J., Williams, P.A. (1993) ion exchange processes: advances and applications. The Royal Society Chemistry, Cambridge (Gran Bretaña).
- Feuillat, M. (2003). Yeast macromolecules: origin, composition and enological interest. *American Journal of Enology and Viticulture*, 54, 211-213.
- Flanzy, C. (2003), *Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos*. Mundi-Prensa, Madrid (España).
- García-Ruiz, JM., Alcantara, R., Martín, J. (1991). Evaluation of wine stability to potassium hydrogen tartrate precipitation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 42, 336-340.
- Gerbaud, V., Gabas, N., Blouin, J., Crachereau, J.C. (2010). Study of wine tartaric acid salt stabilization by addition of carboxymethylcellulose (cmc): comparison with the "protective colloids" effect. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 44, 231-242.
- Gonçalves, F., Heyraud, A., Pinho, M.N., Rinaudo, M. (2002). Characterization of white wine mannoproteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 6097-6101.
- Gómez Benítez, J., Palacios Macías, V.M., Pérez Rodríguez, L. (2002). Estimación de los costes directos de la estabilización tartárica mediante tratamiento por frío, intercambio protónico y electrodiálisis. *Tecnología del vino*, pp. 45-49.

- Guadalupe, Z., Martínez, L., Ayestarán, B. (2010). Yeast mannoproteins in red winemaking. Effect on polysaccharide, polyphenolic and color composition. *American Journal of Enology and Viticulture*, 61, 191-200.
- Guillet, V., Gabas, N., Comtat, M., Favarel, J.L. (2002). Effect of an electric field on the heterogeneous nucleation and crystal growth of potassium hydrogen tartrate in wines. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32, 1313-1319.
- Helfferich, F. (1986). Ion Exchange past, present and future. *Science and technology, NATO ASI Series*, pp. 23-32.
- Hernández, A. (1990). Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa. *Secretariado de Publicaciones, Universidad de Murcia (España)*, pp. 129.
- Hidalgo Togores, J. (2003). *Tratado de enología*. Mundi-Prensa, Madrid (España).
- Kapteyn, J.C., van Den Ende, H., Klis, F.C. (1999). The contribution of cell wall proteins to the organization of the yeast cell wall. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1426, 373-383.
- Klis, F.M., Mol, P., Hellingwerf, K., Brul, S. (2002). Dynamics of cell wall structure in *Saccharomyces cerevisiae*. *FEMS Microbiology Reviews*, 26, 239-256.
- Lasanta, C., (2009). Estudio y aplicación de nuevos procesos para la mejora de la elaboración de vinos tintos en zonas de clima cálido. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz.
- Lasanta, C., Gómez, J. (2012). Estabilidad Tartárica de los vinos. Tesis, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Alimentaria. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz.
- Ledoux, V., Dulau, L., Dubourdiou, D. (1992). Interprétation de l'amélioration de la stabilité protéique des vins au cours de l'élevage sur lies. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 26, 239-251.
- Lubbers, S., Leger, B., Charpentier, C., Feuillat, M. (1993). Effet colloïde-protecteur d'extraits de parois de levures sur la stabilité tartrique d'une solution hydro-alcoolique modèle. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 27, 13-22, 65-66.

- Marchal, M., Laigre, P., Jeandet, B., Robillard, V. (2009). Utilisation de CMC pour la stabilisation tartrique de vins blancs. Partie 1/2 : La CMC en oenologie – Détermination expérimentale de la température de stabilité d'un vin. La Revue des Oenologues, N°133.
- Marchal, M., Laigre, P., Jeandet, B., Robillard, V. (2009). Utilisation de CMC pour la stabilisation tartrique de vins blancs. Partie 2/2 : Résultats expérimentaux. La Revue des Oenologues, N°133.
- Martini, M. (1968) Interpretazione del fenomeno di precipitazione del tartrato di calcio nei vini. Considerazioni ed esperienze sul trattamento con acido tartarico racemico, Rivista di Viticoltura e di Enologia, 2, 77.
- Mira, H., Leite, P., Ricardo Da Silva, J. M., Curvelo-Garcia, A. S. (2006). Use of ion exchange resins for tartrate wine stabilization. Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 40, 223-246.
- Mínguez, S. (2003). Las resinas de intercambio de uso en enología. Instituto Catalán de la Viña y el Vino (Incavi), ACE Revista Enológica, N°32.
- Mínguez, S., Hernández, P. (1998). Tartaric Stabilization of Red, Rosé, and White Wines With L(+)-Calcium Tartrate Crystal. American Journal of Enology and Viticulture, 49, 177-182.
- Moine-Ledoux, V., Dubourdiou, D. (1997). Interprétation moléculaire de l'amélioration de la stabilité protéique des vins blancs au cours de leur élevage sur lies. Journal of the Science of Food and Agriculture, 89, 1665-1673.
- Moine-Ledoux, V., Dubourdiou, D. (1999). An invertase fragment responsible for improving the protein stability of dry white wines. Journal of the Science of Food and Agriculture, 79, 537-543.
- Moine-Ledoux, V., Dubourdiou, D. (2002). Rôle des mannoprotéines de levures vis-à-vis de la stabilisation tartrique des vins. Bull. O.I.V., 75, 471- 482.
- Moutounet, M., Battle, J. L., Saint Pierre, B., Escudier, J. L. (1999). Stabilisation tartrique. Détermination du degré d'instabilité des vins. Mesure de l'efficacité des inhibiteurs de cristallisation. OEnologie, Symp. int. d'OEnologie, Bordeaux (Francia).

- Niu, S., Liu, S., Li, H. (2003). Research advances on tartaric stabilization of wines. Proceedings of the Third International Symposium on Viticulture and Enology, Sci Tech Univ Agr & Forestry, Adelaide (USA), pp. 134-138.
- Nunez, Y., Carrascosa, A., González, R., Polo, M., Martínez-Rodríguez, A. (2006). Isolation and characterization of a thermally extracted yeast cell wall fraction potentially useful for improving the foaming properties of sparkling wines. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54, 7898-7903.
- O.I.V. (2000). Codex Enológico Internacional. Resolución Oeno 43/2000.
- O.I.V. (2006). Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins et Moûts. Organisation International de la Vigne et du Vin, Paris.
- O.I.V. (2001). Stabilisation tartrique des vins par la carboxyméthylcellulose, 74, 841-842, 151-159.
- Perry, R.H., Green, D.W. (2001). Manual del ingeniero químico. McGraw-Hill. Madrid (España).Vol.3.
- Pozo, D. (2010). La estabilización tartárica por membranas, una técnica respetuosa con el vino. Revista Digital Industria Vitivinícola.
- Real Decreto Nº 272/61
- Sánchez, P., Sanz, A. (1986), Química Analítica Básica, Introducción a los métodos de separación. Servicio Publicaciones Universidad de Valladolid, pp. 237.
- Soares, P., Geraldés, V., Fernandes, C., dos Santos, P.C., de Pinho, M.N. (2009). Wine Tartaric Stabilization by Electrodialysis: Prediction of Required Deionization Degree. American Journal of Enology and Viticulture, 60, 183-188.
- Urbina, P.B. (1976). Utilización del ácido metatátrico. Curso sobre medios de estabilización de vinos, pp. 26-29.
- Vason, A. (2011). Proceso para la estabilización tartárica del vino. Enológica Vason. Pedemonte (Italia).

- Vernhet, A., Dupre, K., Boulange-Petermann, L., Cheynier, V., Pellerin, P., Moutounet, M. (1999). Composition of tartrate precipitates deposited on stainless steel tanks during the cold stabilization of wines. Part I. White wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 391-397.
- Vernhet, A., Dupre, K., Boulange-Petermann, L., Cheynier, V., Pellerin, P., Moutounet, M. (1999). Composition of tartrate precipitates deposited on stainless steel tanks during the cold stabilization of wines. Part II. White wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 398-403.
- Vidal, S., Francis, L., Williams, P., Kwiatkowski, M., Gawel, R., Cheynier, V., Waters, E. (2004) The mouth-feel properties of polysaccharides and anthocyanins in a wine like medium. *Food Chemistry*, 85, 519-525.
- Vidal S., Williams P., Doco T., Moutounet M. Pellerin P. (2003). The polysaccharides of red wine: total fractionation and characterisation. *Carbohydrate Polymers*, 54, 439-447.
- Waters, E., Pellerin, P., Brillouet, J.-M. (1994). A *Saccharomyces* mannoprotein that protects wine from protein haze. *Carbohydrate Polymers*, 23, 185-191.
- Weininger, S.J., Stermitz, F.R. (1988). *Química orgánica*. Reverté S.A., Barcelona (España).
- Zamora Marín, F. (2010). Las nuevas prácticas enológicas autorizadas por la OCM. Congreso Nacional de Enólogos. Universidad Rovira i Virgili, Tarragona.