



---

**Universidad de Valladolid**  
**Campus de Palencia**

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR  
DE INGENIERÍAS AGRARIAS**

**Grado en Enología**

**Uso de pervaporación en la  
desalcoholización de vinos blancos.**

**Alumno: Jaime Asensio de la Riva**

**Tutor: José Ignacio Calvo Diez**

**Cotutor: Encarnación Fernández Fernández**

Copia para el tutor/a

**Junio de 2018**

## Índice

1. Resumen .....	1
2. Introducción .....	1
2.1. Pervaporación.....	2
3. Justificación .....	4
4. Objetivos.....	4
5. Materiales y métodos.....	6
5.1. Vino .....	6
5.2. Equipo de pervaporación (PV) .....	6
5.3. Métodos de análisis químicos .....	9
5.4. Métodos de análisis sensorial.....	11
5.4.1. Prueba triangular de diferencias.....	11
5.4.2. CATA (Check-All-That-Apply).....	12
6. Resultados y discusión .....	13
6.1. Pervaporación.....	13
6.2. Reconstrucción del vino.....	17
6.3. Análisis químicos .....	17
6.4. Análisis sensorial.....	18
6.4.1. Prueba triangular de diferencias.....	19
6.4.2. CATA (Check-All-That-Apply).....	20
7. Conclusiones .....	21
8. Bibliografía.....	22

## 1. Resumen

El proyecto realizado consistió en la desalcoholización parcial de un vino blanco mediante pervaporación. Los aromas recuperados en las primeras etapas de dicha pervaporación fueron posteriormente añadidos al vino de partida. De esta forma se pretende conseguir un vino resultante con propiedades organolépticas lo más similares posible al producto inicial, pero con un menor contenido alcohólico.

Los resultados obtenidos de los análisis químicos de ambos vinos resultaron semejantes, mostrando diferencias significativas respecto a la acidez volátil, el contenido en sulfuroso total, el color y el grado alcohólico. Sin embargo, los análisis sensoriales mostraron algunas diferencias entre ambos vinos a nivel organoléptico. Se concluye, por lo tanto, que el sistema de desalcoholización funciona, sin embargo, no se lograron mantener por completo las propiedades organolépticas del vino pervaporado, posiblemente por un área de membrana reducida que ocasionó un largo periodo de tiempo de proceso.

## 2. Introducción

Durante las últimas décadas, los diversos procesos de separación por membrana existentes se han convertido en una de las tecnologías emergentes de más rápido crecimiento. Esto ha llamado la atención de los investigadores en el campo de la tecnología de separación con su mejor rendimiento en comparación con la tecnología convencional. La separación de la membrana implica la separación parcial de una alimentación que contiene una mezcla de dos o más componentes mediante el uso de una barrera semipermeable (membrana) a través de la cual una o más de las especies se mueve más rápido que otras especies.

Es bien sabido que una membrana es una hoja delgada de material natural o sintético que cubre una superficie y es permeable a un cierto componente (o componentes) en la alimentación de partida. Esta definición tan ambigua, incluye muchas posibilidades, tanto en fase líquida como gaseosa, muchas de ellas se han ido desarrollando y encontrando aplicaciones emergentes en las últimas décadas, aunque la tecnología de membranas comenzó su desarrollo a principios del siglo XX. Algunas de las principales tecnologías de separación de membrana incluyen la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), ósmosis inversa (OI) y la nanofiltración (NF), entre las que se utilizan un gradiente de presión como fuerza impulsora. Pero además procesos basados en diferencias de potencial eléctrico, como la electrodiálisis (ED) o en potencial químico y presión de vapor, como la pervaporación (PV) (Wee et al., 2008).

Si nos ceñimos al mundo enológico, muchos son los procesos de membrana que se han aplicado en vinificación desde hace bastantes años. Algunos ejemplos son UF y MF en la clarificación de mosto de uva blanca, la concentración del contenido de azúcar en mostos mediante la NF (Campo et al., 2009) y OI (Recktor et al., 2006).

Otros procesos de membrana se utilizan para la obtención de cerveza o vino con baja graduación alcohólica, como la diálisis (Liguori et al., 2015) o la pervaporación (PV) (Carmona et al., 2016) o la destilación por membrana (DM) mediante vacío (García-Martin et al., 2011).

Por último, la microfiltración del vino antes de su embotellado es el único sistema que garantiza con absoluta seguridad la total ausencia de microorganismos indeseables que

pueden producir una posterior alteración del producto ya embotellado; es por esto por lo que es el proceso de membrana más común en el sector vitivinícola.

Estudios previos en el Grupo de Superficies y Materiales Porosos (SMAP) de la Universidad de Valladolid, llegaron a la conclusión de que reducir el alcohol de un vino mediante la reducción de la concentración de azúcares iniciales en el mosto por nanofiltración conlleva cambios importantes en la composición volátil del vino resultante. Este hecho fue atribuido a fenómenos asociados a la retención de diferentes compuestos aromáticos y precursores, primordiales para dotar un vino de sus cualidades sensoriales, que resultarían retenidos por la membrana utilizada.

Por otro lado, estudios posteriores realizados asimismo en el SMAP, basados en la desalcoholización parcial de un vino blanco (Sainz, 2017) mediante NF y posterior PV del permeado de dicha primera filtración concluyeron que el proceso de desalcoholización y posterior recuperación de aromas, si bien es un proceso viable, conlleva importantes cambios en los caracteres organolépticos del vino final, debido, probablemente, a unas dimensiones de equipo inadecuadas. El estudio se realizó con una celda piloto de área de membrana reducida, lo que condujo a un tiempo excesivo de filtración y, desgraciadamente, a una importante desnaturalización y pérdida de propiedades organolépticas del vino como consecuencia de la acción del bombeo.

Otra alternativa sería eliminar el alcohol posteriormente a la fermentación del vino. Así se pueden producir bebidas no alcohólicas, o de grado alcohólico reducido, eliminando el etanol de una bebida completamente fermentada. Las técnicas de separación más habituales para la desalcoholización de bebidas son el tratamiento térmico o los procesos basados en membranas (Brányik et al., 2012). Estos últimos incluyen la osmosis inversa, OI (Lavanda et al., 2009; Pilipovik et al., 1997), la nanofiltración, NF, la diálisis (Petkovska et al., 1997) y la pervaporación, PV (Vatai, 2007), siendo esta última la técnica utilizada en este trabajo. Por ello vamos a pasar a describir brevemente las principales características de dicha técnica de membrana.

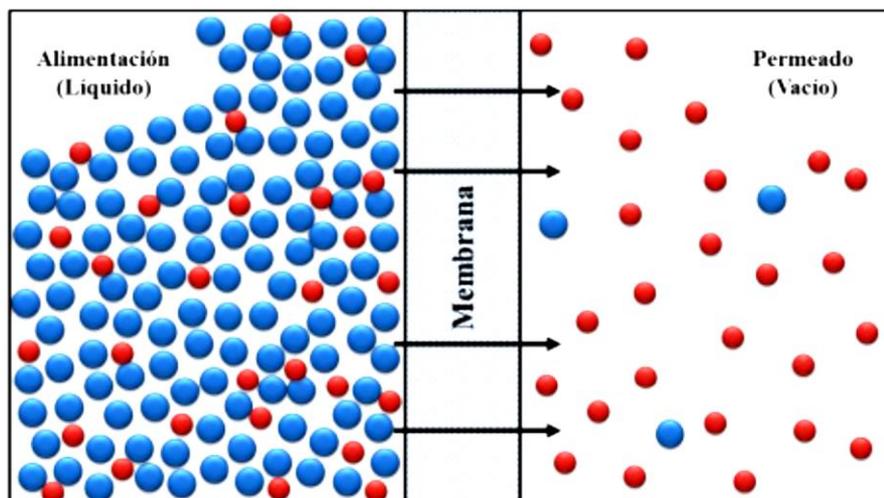
## 2.1. Pervaporación

La pervaporación (PV) es un proceso de membrana usado para separar uno o más compuestos en un líquido usando membranas semipermeables en las que el permeado sale como vapor en el lado de la baja presión donde se ha aplicado el vacío, mientras que el producto retenido permanece como líquido (Lui et al., 2017). El permeado, que se recoge en fase gaseosa, se debe previamente condensar, con vistas a su posterior utilización o bien ser descartado según los casos. El retenido mantiene la mayor parte de los componentes del fluido original, especialmente el agua y todos sus componentes no volátiles. Esta fase líquida puede ser usada tal cual o reciclada para una separación posterior.

La PV es uno de los procesos de membrana más efectivos para la recuperación de aromas en bebidas, debido a que las membranas son muy selectivas para varios grupos químicos importantes en los perfiles aromatizantes de las bebidas (Dobrak et al., 2010). En los últimos años, este proceso ha sido muy utilizado en la recuperación de aromas de zumos de frutas, también se ha aplicado para la eliminación de etanol tanto para la obtención de cerveza sin alcohol como para la desalcoholización de vino (Catarino et al., 2011).

La pervaporación se define como un proceso de separación en que se separa una mezcla líquida binaria o multicomponente por vaporización parcial de uno o varios de

los componentes a través de una membrana no porosa (**Figura 1**), es un método consecuentemente para la separación de líquidos (Shen et al., 2014).



**Figura 1.** Diagrama de pervaporación a través de una membrana

Durante la pervaporación, la mezcla de alimentación (en estado líquido) está en contacto directo con un lado de la membrana mientras que el permeado se elimina en un estado de vapor desde el lado opuesto, bien aplicando vacío o mediante una corriente de gas de barrido. Posteriormente el vapor permeado se condensa eliminando el posible gas de arrastre. La pervaporación (junto a la destilación por membrana) son los únicos procesos de separación basados en membranas, en los que se necesita un cambio de fase líquido-vapor para lograr una separación. Sin embargo, dado que este cambio de fase no se obtiene mediante evaporación forzada del líquido de alimentación, no se necesita una fuente de calor, que pueda desnaturalizar los fluidos tratados, al tiempo que aumenta los costes del proceso. La fuerza motriz de la transferencia de masa desde el lado de la alimentación al lado del permeado de la membrana es un gradiente de potencial químico, que se establece como consecuencia de la diferencia en las presiones parciales de los distintos componentes presentes en la mezcla (Zheng y Yoshikawa, 2015). Esta diferencia en las presiones parciales puede ser creada ya sea mediante la reducción de la presión en el lado del permeado de la membrana mediante el uso de un sistema de bomba de vacío o bien mediante el barrido de un gas inerte en el lado del permeado de la membrana (Kujawski, 2000).

La PV es una de las técnicas de separación, especialmente útil para eliminar pequeñas trazas de las mezclas de líquidos, por ejemplo, una pequeña cantidad de componentes orgánicos a partir de agua contaminada o en la mejora de la calidad de separación de mezclas azeotrópicas. Este proceso de separación ofrece muchas ventajas; como la alta selectividad, bajo consumo de energía, costo moderado y de diseño modular (Borys y Grzywna, 2015). En comparación con otros procesos de separación de líquidos como destilación, extracción u ósmosis inversa, la PV tiene varias ventajas como pueden ser un bajo consumo de energía y el respeto con el medio ambiente (Kárászová et al., 2014).

La pervaporación es un proceso que tiene elementos en común con la ósmosis inversa y de separación de gases (SG). También tiene muchas similitudes con la permeación de vapor, que utiliza componentes gaseosos en el lado de alimentación de la membrana. Sin embargo, los flujos de permeación de vapor dependen en gran medida de la presión de alimentación mientras que los flujos de pervaporación son independientes de las

presiones de alimentación. La pervaporación se utiliza para la separación de agua de líquidos orgánicos por vaporización parcial a través de una membrana porosa. La membrana actúa como una barrera selectiva entre las dos fases, la alimentación de la fase líquida y la fase vapor permeado (Wee et al., 2008).

Este proceso de separación conocido para separaciones líquido-líquido se aplica comúnmente para la separación de soluciones acuosas orgánicas tales como agua / alcohol y soluciones de ácido orgánico-acuosos. La PV a base de membrana ha sido ampliamente estudiado debido a la utilidad potencial de este enfoque industrial (Smitha et al., 2004, Del Olmo et al., 2014).

La pervaporación es considerada como una alternativa prometedora a las tecnologías de uso intensivo de energía convencionales como la destilación extractiva o azeotrópica en la separación de mezclas líquidas por ser económico, seguro y respetuoso con el medio ambiente. Se puede considerar una "tecnología limpia", especialmente bien adaptado para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles (Smitha et al., 2004). En general, la separación por pervaporación se puede realizar utilizando membranas basadas en el mecanismo de solución de difusión de transporte. Se considera como una alternativa atractiva a las técnicas convencionales para la separación de mezclas azeotrópicas o mezclas acuosas y orgánicas que tienen propiedades físicas y químicas similares (Fu et al., 2014).

### 3. Justificación

La desalcoholización parcial de los vinos se está convirtiendo en los últimos años en una técnica muy utilizada por las bodegas de la mayoría de las regiones vitícolas de España.

Esto se debe mayoritariamente al cambio climático, que afecta en gran medida a la maduración de la uva. El aumento de la temperatura durante la fase de maduración de la uva provoca una maduración temprana de la misma, obteniendo una materia prima con un alto contenido en azúcares. Por lo tanto, tras la fermentación alcohólica de estos mostos, el vino resultante presenta una graduación alcohólica elevada.

A esta temprana maduración de la uva se suman tanto las exigencias del mercado, como las preferencias de los consumidores, por vinos corpulentos, de gran estructura y volumen en boca que requieren una buena maduración del hollejo y de la pepita, retrasando la vendimia, y, como consecuencia, provocando un aumento considerable en la concentración final de azúcares en la uva.

Teniendo todo lo anterior en cuenta, se debe contar con tecnologías que puedan corregir esta tendencia de obtener vinos con graduaciones demasiado altas. Una de estas tecnologías son los procesos de membrana, una tecnología no excesivamente agresiva y altamente específica.

### 4. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es la desalcoholización parcial de un vino blanco mediante un proceso de membrana, la pervaporación (PV). El vino final está formado a base del retenido de la pervaporación al cual se le añadió la primera extracción de este proceso. Dicha fracción se compone mayoritariamente de aromas, conteniendo

inevitablemente una parte de alcohol, así como una proporción importante de agua. El resto de las extracciones, compuestas igualmente de agua con mayor contenido en alcohol, se desechan.

Mediante este proceso, se espera un resultado organoléptico lo más similar posible al vino de partida (vino testigo) con una reducción sensible en la concentración de alcohol. Para comprobar el cumplimiento de estos objetivos se llevaron a cabo los correspondientes análisis químicos y sensoriales sobre ambos vinos.

Se irán discutiendo los resultados obtenidos, así como extrayendo las conclusiones pertinentes en cada caso con el fin de plasmar una visión general de este proceso para futuros trabajos y su aplicación industrial.

Como se ha dicho anteriormente, este trabajo es solo una primera aproximación a la tecnología empleada, que se pretende sirva para mostrar la posibilidad de utilizar este proceso, en las dimensiones adecuadas, a escala industrial (PV únicamente o bien un proceso combinado de PV + NF) para la obtención de vinos con un menor grado alcohólico, pero manteniendo las propiedades tanto químicas como organolépticas. Los fallos, así como las debilidades del proceso se identificarán, permitiendo la mejora en futuros proyectos.

La memoria, por lo tanto, describe este proceso llevado a cabo por Jaime Asensio de la Riva, como Trabajo de Fin de Grado (TFG), en la Escuela de Ingenierías Agrarias (ETSIIAA) de Palencia, bajo la tutorización de José Ignacio Calvo y Encarnación Fernández Fernández, y que conduce a la obtención del título de Graduado en Enología.

- La memoria que se presenta comienza con una introducción general tanto al proceso de pervaporación (PV) como a las membranas y sus procesos, así como la justificación y objetivos del trabajo realizado.
- Seguidamente a esta introducción se incluye un apartado de materiales y métodos, donde se indican los elementos y técnicas necesarios tanto para el proceso de PV del vino, como para su posterior análisis tanto químico como sensorial.
- En el apartado de resultados se exponen los resultados obtenidos de dichos análisis, la discusión de los mismo se lleva a cabo en el siguiente apartado de discusión de los resultados.
- Finalmente, en el apartado de conclusiones se resumen los principales logros del proceso, así como sus debilidades, analizando y proponiendo posibles métodos de mejora que puedan mejorar futuros trabajos en este campo de los procesos de membrana en la desalcoholización parcial de vinos.
- En el último apartado de la memoria se presenta la bibliografía utilizada en la redacción de la memoria, debidamente referenciada a lo largo de la misma y ordenada en este último apartado alfabéticamente.

## 5. Materiales y métodos

### 5.1. Vino

El vino empleado para este estudio fue un vino elaborado en la bodega de la Escuela Técnica Superior de Ingenierías Agrarias (ETSIIAA). Se trata de un vino experimental de la añada 2015 elaborado con la variedad Verdejo.

Se recopilaron un total de 24 botellas de este vino ya embotellado y conservado en la sala de barricas de dicha Escuela. Más concretamente se tomaron 2 botellas de cada tratamiento, pero del mismo lote de vino.

Con el fin de conseguir un vino homogéneo, se vertieron las 24 botellas en una lechera de 50 litros, consiguiendo así un único vino con el que trabajar, y que será denominado en adelante el vino testigo.

Dicha lechera se mantuvo en la cámara de frío durante 3 horas procurando terminar la homogeneización y la precipitación de cualquier partícula en suspensión.

Tras este periodo de estabilización, se embotelló de nuevo el vino, obteniendo 22 botellas del vino testigo el cual será tratado. 4 de dichas botellas se conservaron para los posteriores análisis tanto químicos como organolépticos, las 18 botellas restantes se llevaron al laboratorio para su tratamiento.

### 5.2. Equipo de pervaporación (PV)

Posteriormente a la homogeneización y estabilización del vino, este se mantiene a 15°C durante una semana, comprobando la estabilidad de este y permitiendo sedimentar cualquier resto en el fondo de la botella.

Tras el montaje del equipo de pervaporación del que se hablará posteriormente, se hace pasar agua destilada por el sistema, limpiando el mismo, y humedeciendo la membrana de pervaporación. Tras la recirculación por el circuito de agua, se vacía el tanque de alimentación y se llena con el vino testigo con el fin de limpiar el circuito de agua, y completar dicho circuito con vino, teniendo así el equipo listo para la pervaporación.

El sistema de pervaporación del que se ha hablado anteriormente se encuentra en los laboratorios del SMAP en la Facultad de Ciencias de Valladolid. Dicho equipo está formado por una membrana de pervaporación, colocada en una celda de lámina plana que proporciona un área activa de  $6.6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ . Una bomba eléctrica FLOJET modelo R2100-232 extrae el vino testigo a pervaporar del tanque de alimentación (de 3 litros de capacidad y dotado con camisa de frío con control de temperatura por un criotermostato de circulación JULABO modelo F12). Este fluido circula de manera tangencial sobre la membrana para limitar los efectos de la polarización de la concentración.

Se colocan 2 medidores de presión de tipo nanométrico antes y después de la celda que contienen la membrana para evitar sobrepresiones en la membrana; y tras el medidor de salida, una válvula de aguja. Con el fin de controlar el caudal del flujo por el que circula el fluido por el circuito se coloca un medidor de flujo de tipo rotámetro.

Por otro lado, en la salida de la celda de la membrana de pervaporación preparada para el permeado se colocan dos trampas de nitrógeno; previo a estas trampas se coloca una

válvula de tres vías para poder direccionar el permeado hacia una trampa de nitrógeno líquido u otra.

El permeado se condensa en 2 trampas de nitrógeno líquido de manera alterna controlando esto con dichas válvulas, mientras una de las trampas se atempera, la otra sigue recogiendo el permeado que pasa a través de la membrana.

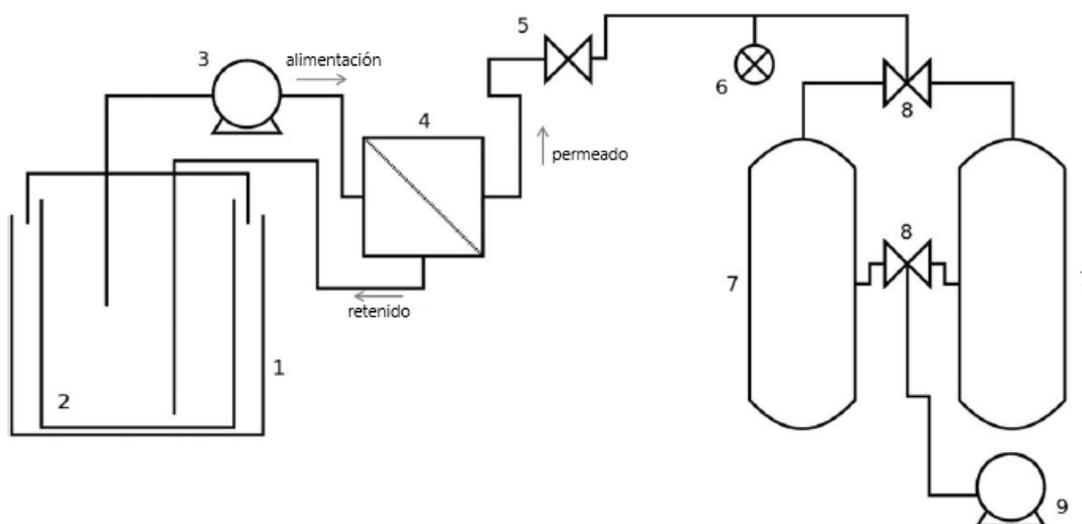
Entre las trampas de nitrógeno y la bomba de vacío se emplea otra válvula de tres vías que permite desviar la succión de esta bobina hacia una u otra trampa. Dicha bomba es una bomba de vacío de desplazamiento en seco de la marca Agilent Technologies modelo SH 110, que reduce la presión hasta 2 mmHg.

Con el fin de evitar oxidaciones del vino durante la PV, se creó una atmosfera de nitrógeno en el tanque de alimentación insertando una manguera conectada a una bombona de nitrógeno en estado gaseoso, suministrado por Air Liquide.

Las trampas de nitrógeno líquido de mantienen dentro de un vaso Dewar en el cual se vierte el nitrógeno, retrasando la evaporación de éste.

Se empleó también grasa alimentaria con el fin de facilitar la separación del matraz donde se recoge el permeado, y una pipeta aforada de 20mL para extraer el permeado sin que éste toque dicha grasa.

El montaje de la instalación experimental de pervaporación descrito anteriormente se muestra a continuación (**Figura 2**).



**Figura 2.** Esquema de la instalación experimental de pervaporación. **1.** Baño termostático; **2.** Tanque de alimentación; **3.** Bomba de alimentación; **4.** Membrana de pervaporación; **5.** Válvula de aguja; **6.** Manómetro; **7.** Trampa de nitrógeno líquido; **8.** Válvula de tres vías; **9.** Bomba de vacío.

La membrana de pervaporación que se utilizó fue una membrana fabricada y comercializada por Pervatech, basada en PDMS. Las características de esta membrana vienen reflejadas en la tabla siguiente:

**Tabla 1.** Características de la membrana de pervaporación

MEMBRANA	CAPA SUPERIOR	RANGO DE PH	MAX. TEMP (°C)	MAX. P (10 <sup>5</sup> PA)
PDMS	3-5 µm	1-12	80	3

El PDMS (Poli(dimetilsiloxano), [(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OSi)<sub>n</sub>]), pertenece al grupo de los compuestos de organosilicio, también conocido como siliconas. Es un compuesto transparente, inerte, inocuo y no inflamable. El PDMS en su forma sólida presenta una alta hidrofobicidad.

Las membranas basadas en PDMS, tienen por lo tanto características hidrófobas/organofílicas, en las que la parte orgánica de la alimentación pasa a través de la membrana en forma gaseosa. Las principales ventajas de estas membranas son:

- Selectivas a productos de alto valor como aromas, sabores o fragancias.
- Aumento de la eficiencia de los procesos de fermentación.
- Estable hasta altas temperaturas y amplio rango de pH.

Algunas de las posibles aplicaciones con membranas hidrófobas/organofílicas se muestran a continuación

- Recuperación de sustancias orgánicas en aplicaciones en el campo de la biotecnología relacionadas con la alimentación como zumos de fruta, cerveza, vino, etc. y en combinación con la fermentación.
- Recuperación o extracción de productos orgánicos de alimentación natural como zumos de fruta, cerveza, vino, etc. y en combinación con la fermentación.
- Separación de alcoholes (etanol) del vino y cerveza.
- Separación de compuestos orgánicos volátiles
- Combinación con biorreactores para producción de alcoholes (etanol, butanol), aldehídos, ABE, producción de sabor, así como producción de ácido.

Como se comentó anteriormente, durante el proceso de PV se controlaron en todo momento las condiciones del proceso, la temperatura de la alimentación, la del condensador, la presión en el circuito y el caudal de flujo, estas condiciones se muestran en la siguiente tabla (**Tabla 2**)

**Tabla 2.** Condiciones del proceso de pervaporación

T <sup>a</sup> CORRIENTE ALIMENTACIÓN	T <sup>a</sup> CONDENSADOR	PRESIÓN EN EL CIRCUITO	CAUDAL FLUJO ALIMENTACIÓN
15.0°C	-196°C	1 Bar	3.75 l/min

La temperatura de la corriente de alimentación se mantuvo constante por medio del criotermostato de circulación, recirculando agua a la temperatura deseada por la camisa

incorporada en el tanque de alimentación. Por otro lado, la temperatura del condensador se mantiene de forma automática ya que es la temperatura de cambio de fase del nitrógeno líquido, contenido en el vaso Dewar termoaislado. La presión dentro del circuito se mantuvo lo más baja posible, de manera que se evitaran posibles tensiones excesivas o roturas de la membrana, ya que al otro lado de esta se hace el vacío (2 mmHg).

Respecto a la extracción del permeado de la pervaporación de las trampas de nitrógeno, una vez finalizado cada periodo de PV con una duración aproximada de 30 minutos por periodo (las últimas 3 extracciones se hicieron para periodos más largos, de 1 hora, a la vista de que las condiciones del producto se mantenían estables) se cambiaban el sentido de las válvulas, haciendo el vacío en la otra trampa de nitrógeno, permitiendo desconectar la trampa con el permeado en estado de congelación. Se deja atemperar el condensador de Liebig permitiendo descongelarse el permeado y su posterior extracción del condensador. Una vez descongelado se extra dicho permeado con una pipeta como se dijo anteriormente, y se vierte en un vial de 18 ml de capacidad, con tapa estanca, evitando la pérdida del permeado.

El hecho de contar con un sistema de válvulas duplicado y dos trampas de nitrógeno permitió la extracción de una de ellas sin la necesidad de detener el proceso de PV. Con ayuda de estas válvulas se cerró una parte del circuito, abriendo la otra parte mientras se llevaba a cabo la extracción del permeado; una vez finaliza el siguiente periodo, se repite el proceso, pero en sentido inverso.

### 5.3. Métodos de análisis químicos

Con el fin de comprobar los efectos de la PV sobre el vino, se llevaron a cabo una serie de análisis químicos tanto en el vino testigo (vino original) como en el vino tratado (pervaporado), así como a los permeados de las extracciones pudiendo controlar la evolución del proceso. Todos los análisis se realizaron por duplicado en ambos casos (vino testigo y pervaporado).

Los análisis llevados a cabo, por duplicado, y los materiales necesarios para cada análisis se describen a continuación.

**pH:** La determinación del pH de los vinos se llevó a cabo con un pH-metro CRISON modelo Basic 20+. Para este análisis fue necesario también un vaso de precipitados de 150 ml.

Previamente a la medición del pH es necesaria la calibración del pH-metro (electrodo), para ello se utilizan dos tampones de referencia, uno a pH 4 y otro a pH 7. Para que la medida sea lo más exacta posible se debe medir a una temperatura de 20°C, por lo que se atemperaron tanto los vinos como los tampones. (Barceló, 1990)

**Acidez total:** Esta determinación se llevó a cabo por el método potenciométrico (O.I.V.(a) 2018), para el cual se utilizó un pH-metro CRISON modelo Basic 20+, un vaso de precipitados de 150ml, una bureta de 25ml y una solución de NaOH 0.1N (previamente preparada a partir de una solución 1N).

Para llevar a cabo esta medición es necesario retirar el CO<sub>2</sub> de la muestra mediante centrifugación. Se toman 20 ml de vino en el vaso de precipitados y se introduce el electrodo del pH-metro, se va añadiendo NaOH hasta que el pH de la muestra llega a 7. Con el volumen de NaOH gastado se conoce la acidez total del vino (ácidos valorables de la muestra).

**Acidez volátil:** Se llevo a cabo con un volatimetro eléctrico de la marca GAB System, y se determinó dicha acidez por el método García Tena (Barceló, 1990). Para este análisis fue necesario una bureta de 10 ml, fenolftaleína (previamente preparada) y una disolución de NaOH 0.01N (preparada a partir del NaOH 0.1N anterior)

Siguiendo el método García Tena, se colocan 11ml de vino en un matraz de destilación de 60ml y lleva a ebullición. El destilado se recoge en dos probetas, la primera de 5.1ml se desecha, la segunda de 3.2ml se conserva para su posterior valoración. El método estima que en la primera fracción (5.1ml) están presentes los ácidos más volátiles que el ácido acético, en la segunda probeta (3.2ml) se estima que ha pasado 1/3 del ácido acético del vino.

Se valora la segunda probeta con los 3.2ml de destilado con NaOH 0.01N, para ello se vierte el contenido en un vaso de precipitados de 25ml y se añaden unas gotas de fenolftaleína.

**Grado alcohólico:** Esta determinación se llevó a cabo con un ebulómetro de la marca GAB System. Una primera determinación menos precisa se llevó a cabo también en cada una de las extracciones de la pervaporación por refractometría, a fin de controlar que el proceso continuaba extrayendo alcohol del vino. Para ello se utilizó un refractómetro de mesa de la marca PCE modelo ABBE-REF 1.

La determinación precisa del grado alcohólico del vino, tanto del resultante como del testigo, se llevó a cabo por ebulometría (Barceló, 1990), para lo cual se toma una primera medida de la temperatura de ebullición del agua destilada, que se toma como referencia. Esta medida se lleva a una regla de cálculo móvil haciendo el cero con dicha temperatura. Se toma la medida con vino siguiendo el mismo procedimiento, habiendo vaciado el equipo de agua. Con el dato de la temperatura de ebullición del vino se obtiene el grado alcohólico del mismo.

**Sulfuroso libre y total:** Este análisis se llevó a cabo por el método Ripper sencillo (Barceló, 1990), para lo cual se necesitó una bureta de 5 ml, un matraz Erlenmeyer de 100 ml, pipetas de 10, 5 y 1 ml, una solución de  $I_2$  0.02N, una solución de NaOH 1N, una solución de  $H_2SO_4$  al 16% y almidón al 1%.

Para llevar a cabo este método se añaden 10 ml de vino y 10 ml de NaOH, se tapa y se esperan 20 minutos. Pasados los 20 minutos se añaden 5 ml de  $H_2SO_4$  y 1 ml de almidón. Esto se valora con lodo 0.02N hasta ver el viraje violáceo/grisáceo. Con el volumen de lodo gastado se determina el sulfuroso total de la muestra.

En el caso del sulfuroso libre, se añaden 10 ml de vino en un matraz Erlenmeyer de 100 ml, se añaden 5 ml de  $H_2SO_4$  al 16%, 1 ml de almidón y se valora frente  $I_2$  0.02N hasta coloración violácea/grisácea.

**IPT (Índice de Polifenoles Totales):** Para la determinación de este índice se utilizó un espectrofotómetro de la marca LAN OPTICS de la serie 2000, con espectro en el visible y en el ultravioleta (Barceló, 1990)

Para llevar a cabo esta medida fue necesario diluir la muestra 1:10, por lo que fue necesario un matraz aforado de 50 ml y una pipeta de 5 ml. Para que la medida fuera lo más exacta posible se utilizó una cubeta de cuarzo de 1 cm. Esta medida fue llevada a cabo por el método de índice ultravioleta, midiendo la absorbancia del vino a una longitud de onda de 280nm, haciendo el blanco con agua destilada.

**Color:** Este análisis se llevó a cabo con un espectrofotómetro UV-VIS serie 2000 de la marca LAN OPTICS como en el análisis anterior. En lugar de utilizar una cubeta de cuarzo como en el caso anterior, se utilizó una cubeta de cuarzo de 1 cm, ya que la

sensibilidad es menor en este caso. Se utilizó en método usual de Glories para esta determinación (O.I.V.(b) 2018).

Siguiendo las directrices de este método, se elimina el CO<sub>2</sub> de la muestra mediante centrifugación, proceso que facilita la clarificación del vino. Se hace el cero utilizando agua destilada como referencia y posteriormente se mide la absorbancia de la muestra a 420nm en una cubeta de vidrio de 1 cm como se dijo anteriormente.

Se hace la medida a una sola longitud de onda (420nm) ya que el color dominante de los vinos blancos está comprendido entre el amarillo dorado y amarillo verdoso, teniendo un rango de absorción de 400-480nm.

Una vez recopilados todos los datos obtenidos de los análisis químicos, se procedió a la realización de un tratamiento estadístico mediante análisis de varianza (ANOVA), con la intención de comprobar si existen diferencias estadísticamente significativas entre los dos tipos de vinos (testigo y pervaporado). Para ello se ha utilizado el programa IBM SPSS Statistics versión 24.0.

#### 5.4. Métodos de análisis sensorial

Con el fin de analizar sensorialmente los dos vinos (testigo y pervaporado) se llevaron a cabo dos pruebas, logrando de esta manera evaluar las consecuencias del tratamiento base de estudio. Los catadores, un total de 27, no profesionales ni entrenados, fueron informados de la dinámica de la cata.

Se realizaron un total de dos pruebas, una primera prueba (prueba triangular de diferencias) y una segunda prueba, una CATA (Check-All-That-Apply) de atributos, que se explicarán a continuación.

Las pruebas tuvieron lugar en la sala de catas de la ETSIIAA del campus de Palencia (Universidad de Valladolid), equipada con cabinas individuales de cata con aislamiento lateral y frontal conforme a la Norma ISO 8589:2010.

##### 5.4.1. Prueba triangular de diferencias

Esta prueba se llevó a cabo siguiendo la Norma UNE ISO 4120:2008. Dicha prueba tiene como objeto determinar si existe diferencia (prueba triangular de diferencias) o similitud (prueba triangular de similitud) sensorial perceptible entre muestras de dos productos (en nuestro caso se trata de una prueba triangular de diferencia ya que buscábamos saber si el vino tratado difería organolépticamente del testigo). Es un procedimiento de elección forzada.

Los jueces reciben tres muestras (una triada), informándoles que dos de las muestras son iguales y, por lo tanto, una diferente. Los jueces han de señalar una de las tres muestras, la que consideren que es diferente. Se contabilizan el número de respuestas correctas.

Cumpliendo con las condiciones de dicha norma, la prueba se lleva a cabo según se estipula la Norma ISO 8589:2010; las muestras se preparan estando los jueces ausentes y de forma idéntica, conteniendo los recipientes (la triada) la misma cantidad de muestra y a la misma temperatura de servicio, y siendo codificados de manera uniforme usando cifras del 1-1000 elegidas al azar.

El procedimiento que se siguió fue el siguiente:

1. Numeración de puestos de cata
2. Asignación de números codificados para cada copa, y puesto de cata.
3. Se lleva a cabo la consecución de las muestras de las seis presentaciones posibles, siendo esta la siguiente:

AAB            BAA            AAB            BBA            ABA            BAB

4. Se preparan las muestras siguiendo el orden expuesto en el punto anterior.

Para el análisis de datos se utilizó la tabla A.1 de la misma Norma, correspondiente al número de jueces y al nivel de riesgo  $\alpha$  elegido para la prueba. Si el número de respuestas acertadas es mayor o igual al dato en la tabla, se concluirá que existe una diferencia perceptible.

#### 5.4.2. CATA (Check-All-That-Apply)

Esta segunda prueba de análisis sensorial se realizó siguiendo el método CATA (Ares, 2017).

A los jueces se les presentó un listado de los diferentes atributos más característicos del vino a catar, en este caso para un vino de la variedad Verdejo, debiendo marcar los atributos que caracterizaban las muestras de ambos vinos (vino resultante de la pervaporación y vino testigo) describir estos.

Se utilizaron un total de 15 atributos sensoriales utilizando la metodología CATA, siendo estos los siguientes:

- Limpio (visual)
- Con volumen en boca (gustativo)
- Amargo (gustativo)
- Ácido (gustativo)
- Frutal (olfativo)
- Cítrico (olfativo)
- Tropical (olfativo)
- Herbáceo (olfativo)
- Balsámico (olfativo)
- Reducido (olfativo)
- Anisado (olfativo)
- Aroma intenso (olfativo)
- Persistencia intensa (gustativo)
- Aceptable (visual + olfativo + gustativo)
- Oxidado (visual/olfativo)
- Otros

Se incluyó en último lugar (Otros) un apartado en el cual los jueces podrían incluir algún atributo que caracterizada el/los vino/s y no se encontrara en la lista expuesta anteriormente.

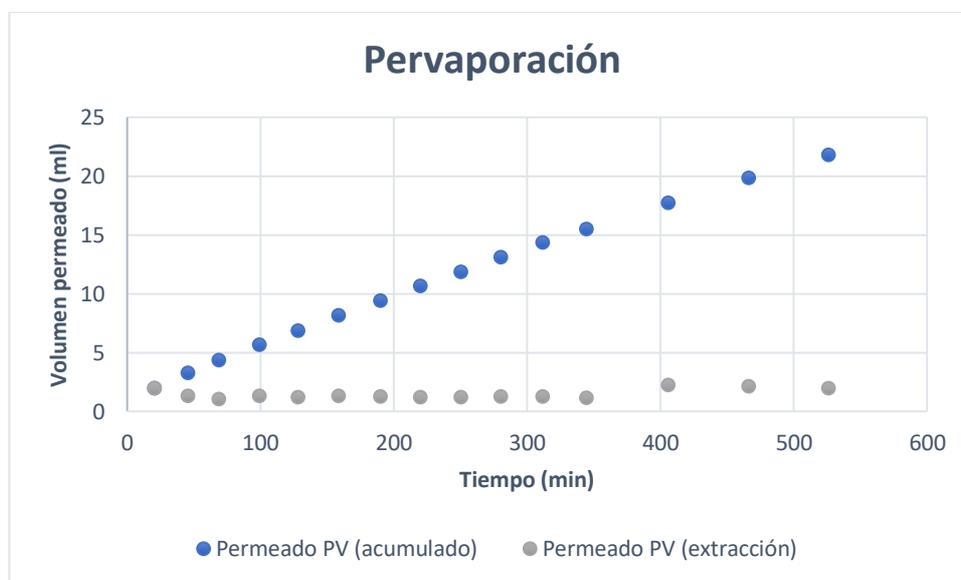
## 6. Resultados y discusión

En este apartado se comentarán los resultados obtenidos en las diferentes fases del proceso de desalcoholización, así como los resultados obtenidos tras el análisis químico y sensorial de los dos vinos (vino testigo y vino tratado/pervaporado).

### 6.1. Pervaporación

Para este proceso se partió de un volumen total de 2.5 litros del vino testigo. Este volumen se determinó partiendo de la base de que el vino final será el vino retenido al cual se le añadirá la fracción de aromas correspondiente, por lo que hay que tener en cuenta el volumen necesario para poder llevar a cabo los análisis químicos pertinentes, así como el análisis sensorial.

Tras 526 minutos se obtuvo un volumen de 21.8 ml de pervaporado distribuido en 15 extracciones como se puede observar en la siguiente gráfica (**Gráfica 1**)



**Gráfica 1.** Volumen de permeado recogido durante la pervaporación

En la **Gráfica 1** se puede observar también como el volumen de permeado acumulado fue creciendo de forma constante en el tiempo por lo podemos deducir que la membrana en ningún momento se colmató, algo de esperar debido a que se trabajó con fase gaseosa y líquida en ambos lados de la membrana.

La hidrofobicidad de la membrana PDMS, que impide el paso de soluciones acuosas, hace que cualquier partícula presente en la disolución inicial que pudiera dar lugar a la oclusión de los poros de la membrana, disminuyendo por lo tanto el flujo de permeado se vea frenada y posteriormente arrastrada por el proceso de bombeo. Solo las sustancias volátiles presentes en el medio, favorecidas por el vacío creado en el lado

del permeado, se vaporizan y pasan la membrana, siendo recogidas en las trampas de nitrógeno a un ritmo constante.

Respecto a las diferencias en los valores individuales por extracción, el volumen extraído es constante durante todo el proceso, a excepción de los tres últimos periodos en los que se dobló el tiempo, obteniendo el doble de volumen como era de esperar. Se amplió el rango de muestreo al final de experimento con el fin de observar el comportamiento de este con tiempos más largos en las extracciones.

Se realizó un seguimiento del índice de refracción del permeado, mediante interpolaciones, tanto el grado alcohólico como la densidad de este. Se decide hacer este análisis por refractometría ya que los volúmenes son demasiado pequeños para realizarlo por cualquier otro método más preciso. Los resultados de este seguimiento se muestran en el **Gráfica 2**.

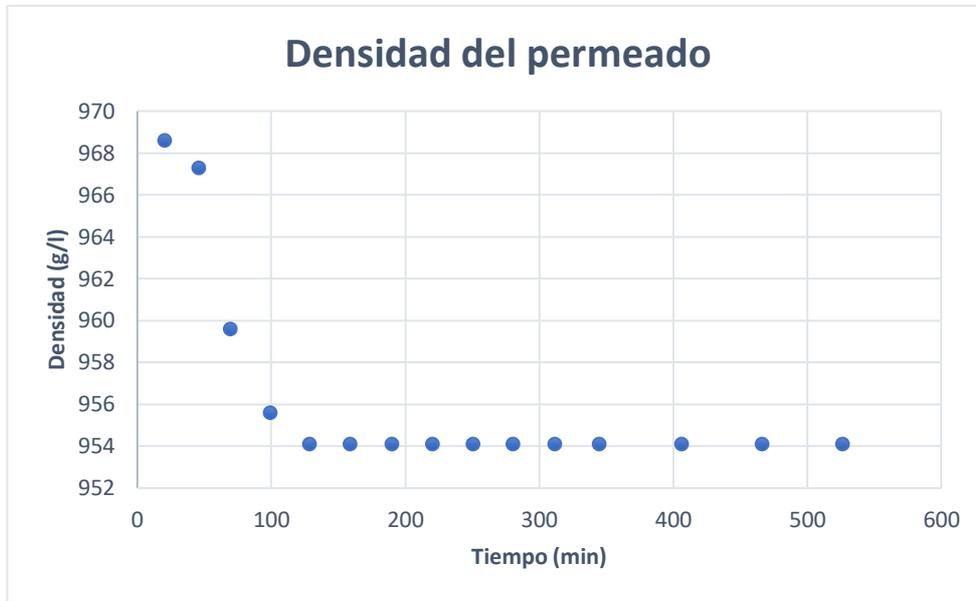


**Gráfica 2.** Índice de refracción del permeado de la pervaporación.

La primera extracción, la que corresponde a los aromas según su volumen (Carmona et al., 2016; Mariana et al., 2015; Salgado et al., 2014), y la que menos índice de refracción tiene (1.345), el cual corresponde con un grado alcohólico de 23.4%vol. será la que se añada posteriormente al vino final.

Como se puede observar en la gráfica, los valores para el índice de refracción van en aumento hasta llegar a la quinta extracción, en la que se alcanza el valor más alto, 1.351 que corresponde con un grado alcohólico de 35.5%vol., en el cual se estabiliza la graduación del permeado manteniéndose estable durante el resto del proceso.

Con el fin de crear una imagen más clara del proceso, a continuación, se exponen dos graficas (**Gráfica 3 y 4**) obtenidas a partir del índice de refracción individual de cada extracción, mediante una tabla de conversión (Scott, 1946) (Scott, 1946) en la que se relaciona el índice de refracción con la densidad a 25°C y el tanto por ciento en peso de agua en una solución hidroalcohólica.



**Gráfica 3.** Densidad del permeado durante la PV.

En esta tercera gráfica de densidad del permeado, se aprecia con más claridad como la primera extracción, con mayor contenido en aromas, junto con la segunda, son con mucha diferencia las que menor contenido en etanol tienen, conteniendo los alcoholes más volátiles que este.

La gráfica que se presenta a continuación expresa la evolución del grado alcohólico del permeado. La tabla de conversión dicha anteriormente expresa el porcentaje de etanol de la solución en función del peso por lo que ha de pasarse a porcentaje en volumen, correspondiendo este con el grado alcohólico de la solución.

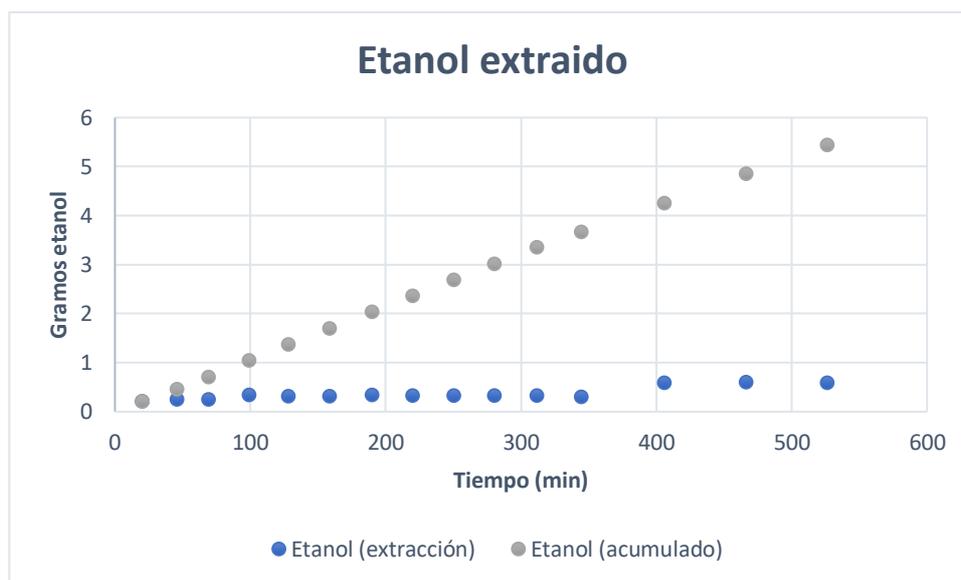


**Gráfica 4.** Grado alcohólico (%vol.) del permeado durante la PV.

Como se dijo anteriormente, el valor máximo se alcanza aproximadamente alrededor de los 120 minutos, y se mantiene estable durante todo el proceso.

Estas concentraciones de etanol son menores que un estudio previo en el que se desalcoholizaba un vino igualmente mediante pervaporación (Vatai,2007), esto puede deberse al uso de una membrana diferente con mayor capacidad selectiva o a una concentración de etanol inicial superior.

Por último, en la **Gráfica 5**, se lleva a cabo un seguimiento de los gramos de etanol extraídos del retenido, siendo este el objetivo principal del procedimiento, por el cual se logra la desalcoholización parcial del vino de partida.



**Gráfica 5.** Etanol extraído del retenido a través de la pervaporación.

En la **Gráfica 5** se muestran tanto los gramos de etanol por extracción como los gramos de etanol extraídos en total durante todo el proceso. Analizando la tendencia de esta gráfica, se observa que la cantidad de etanol extraída es directamente proporcional al tiempo, obteniendo el doble de cantidad en las extracciones en las que el tiempo de muestreo fue el doble.

La extracción de etanol durante todo el proceso, y el grado alcohólico del permeado son tan bajos debido a que en la pervaporación solo pasa la membrana el permeado en forma gaseosa, por lo que tiene que evaporarse con ayuda del gradiente de presiones. Con un aumento de temperatura la extracción sería mucho mayor, aumentando el volumen por periodo y el grado alcohólico del permeado ya que se facilita el cambio de fase con temperaturas más elevadas. Sin embargo, un aumento de temperatura conlleva un cambio en las propiedades del vino, llegando a desnaturalizarse y afectando así al resultado del producto final. Evidentemente la optimización de este proceso y su posible aplicación industrial pasaría por lograr un balance adecuado entre un mayor rendimiento del proceso aumentando la temperatura de este y evitando al mismo tiempo la desnaturalización del producto.

Respecto al etanol en forma acumulada, se extraen un total de 5.45 gramos de etanol. Como se muestra en la gráfica, la extracción es constante, por lo que se podría haber seguido con el proceso de desalcoholización hasta que la concentración de etanol en cada extracción disminuyera por haber alcanzado el rendimiento máximo del sistema. No obstante, y dado que el interés radicaba en comprobar la adecuación del proceso

propuesto a la desalcoholización de vinos blancos, se decidió no prolongar excesivamente la etapa de pervaporación.

## 6.2. Reconstrucción del vino

Una vez se da por finalizada la pervaporación se obtiene el vino desalcoholizado parcialmente, que será el retenido del proceso. A este retenido se le añaden los 2 ml que se obtuvieron de la primera extracción, siendo esta la fracción con mayor contenido aromático como se dijo anteriormente. Se obtiene un total de 2.25 litros de vino tratado que se embotellan al instante evitando así posibles oxidaciones e introduciendo nitrógeno (gas) en el cuello de la botella, reduciendo este peligro.

## 6.3. Análisis químicos

En este apartado se expondrán los resultados obtenidos en los análisis químicos realizados para cada uno de los vinos, el vino testigo y el vino desalcoholizado.

Los resultados de dichos análisis se expresan en la siguiente tabla (**Tabla 3**)

**Tabla 3.** Resultados de las analíticas realizadas para ambos vinos.

	VINO TESTIGO	VINO TRATADO (PV)
<b>pH</b>	2.90±0.03 <sup>a</sup>	3.00±0.01 <sup>a</sup>
<b>Acidez total (g/l ácido tartárico)</b>	4.4±0.01 <sup>a</sup>	4.4±0.01 <sup>a</sup>
<b>Grado alcohólico (%vol.)</b>	11.50±0.00 <sup>a</sup>	10.60±0.00 <sup>b</sup>
<b>IPT (Índice de Polifenoles Totales)</b>	4±0.00 <sup>a</sup>	4±0.00 <sup>a</sup>
<b>Color (UA)</b>	0.097±0.02 <sup>a</sup>	0.105±0.01 <sup>b</sup>
<b>Acidez volátil (g/l ácido acético)</b>	0.16±0.01 <sup>a</sup>	0.13±0.01 <sup>b</sup>
<b>Sulfuroso libre (mg/l SO<sub>2</sub> libre)</b>	3±0.00 <sup>a</sup>	3±0.00 <sup>a</sup>
<b>Sulfuroso total (mg/l SO<sub>2</sub> total)</b>	109±0.00 <sup>a</sup>	89±0.06 <sup>b</sup>

Superíndices con letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

Todos los análisis químicos se realizan por duplicado en ambos vinos, siendo el valor que se puede observar en la tabla una media de estos. Con esta duplicidad se consigue un valor más exacto, y la posibilidad de detectar un error en la analítica si el resultado de una dista mucho de la otra, repitiendo el análisis.

En relación con la conservación de vino durante el proceso de pervaporación, que puede afectar al resultado final, así como a los análisis, se mantuvo el tanque de alimentación con atmosfera de nitrógeno minimizando la oxidación del vino.

Como se puede ver en la tabla anterior (**Tabla 3**), tanto en pH como la acidez total no presentan diferencias significativas tras el proceso de pervaporación ya que se trata de un proceso de membrana poco agresivo. Con otros procesos de membrana como la nanofiltración se observa una reducción de la acidez total, al ser una membrana selectiva y no permitir el paso de la mayor parte de los ácidos (Catarino et al., 2011).

Este hecho no se repite en procesos de membrana con mostos y su posterior vinificación (García-Martín et al., 2009) donde la acidez total se mantiene estable.

Respecto a la acidez volátil se aprecian diferencias significativas en el vino tratado, pudiendo deberse a una oxigenación del vino base en su homogeneización y a la reducción de contacto del vino PV con el oxígeno durante todo el proceso. La iluminación y la temperatura pueden favorecer un aumento de la acidez volátil como se demostró en otros estudios (Garc, 2003), lo que puede explicar los resultados obtenidos, ya que el tanque de alimentación se mantuvo a una temperatura baja (15°C) y constante.

La intensidad de color aumentó de manera significativa, debido probablemente a la oxidación de los polifenoles del vino por la inevitable oxidación durante el tratamiento.

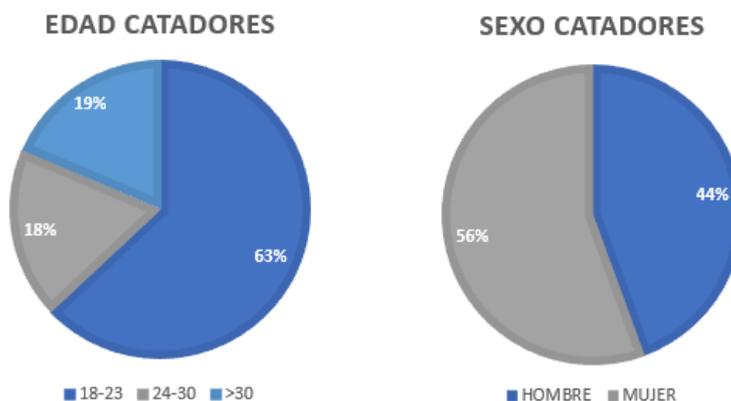
El grado alcohólico disminuyó significativamente en un 0.9%vol., demostrando que el proceso de desalcoholización funciona. Se podría haber seguido con el proceso hasta lograr un grado alcohólico menor, sin embargo, una vez logrado este objetivo, fue primordial mantener los caracteres organolépticos del vino lo más semejantes posible al vino testigo.

El contenido en sulfuroso libre en ambas muestras es insignificante, debido a la combinación de este con el paso de los años (recordamos que se embotelló en 2015), con la homogeneización y sedimentación se perdió el poco sulfuroso en forma libre que pudiera tener el vino. Respecto al sulfuroso total disminuyó de manera significativa (20mg/l), debido a la recirculación del vino durante el proceso originando una aireación importante.

#### 6.4. Análisis sensorial

Respecto a los resultados de las pruebas de análisis sensorial realizadas, y como se dijo anteriormente, se contó con un total de 27 catadores/jueces, no especializados ni entrenados específicamente para las pruebas.

La distribución de los jueces por sexo y rango de edad se expresa en las siguientes gráficas (**Gráfico 6 y 7**)



**Gráfico 6 y 7.** Estructuración de los catadores por sexo (Gráfico 6) y edad (Gráfico 7)

Como se muestra en los gráficos anteriores, el reparto entre sexos es prácticamente equitativo, con un total de 15 mujeres y 12 hombres.

En lo que respecta a la distribución por edad, predominan las personas de entre 18 a 23 años (17 personas). Este dato no sorprende ya que los asistentes a las pruebas de análisis fueron estudiantes del Grado en Enología en su mayoría.

#### 6.4.1. Prueba triangular de diferencias

Los resultados de esta primera prueba de análisis sensorial se muestran a continuación (**Tabla 4**).

**Tabla 4.** Datos obtenidos en la prueba triangular de diferencias

	Nº DE CATADORES
<b>NOTARON DIFERENCIAS</b>	14
<b>NO NOTARON DIFERENCIAS</b>	13

Para esta prueba se decidió un nivel de significación ( $\alpha$ ) de 0.05, por lo que observando la tabla A.1 de la Norma UNE ISO 4120-2008, con un total de 27 participantes ( $n$ ), se necesitan un número de respuestas acertadas igual o mayor a 14.

En este caso se obtuvieron 14 aciertos, por lo que se puede concluir que los vinos (testigo y desalcoholizado) presentan diferencias perceptibles.

Se calculó también el intervalo de confianza unilateral inferior de la población que puede percibir una diferencia entre las muestras, siguiendo la Norma UNE ISO 4120-2008.

Las fórmulas necesarias, así como los resultados se expresan a continuación, donde  $x$  corresponde al número de respuestas correctas y  $n$  el número total de jueces.

- Proporción correcta:

$$p_c = \frac{x}{n} = \frac{14}{27} = 0.52$$

- Proporción de sujetos que percibe diferencia:

$$\hat{p}_d = 1.5p_c - 0.5 = 1.5 \times 0.52 - 0.5 = 0.28$$

- Desviación estándar de  $\hat{p}_d$ :

$$s_d = 1.5 \sqrt{\frac{p_c(1-p_c)}{n}} = 0.144$$

- Límite de confianza superior (prueba de similitudes):

$$\hat{p}_d + z_\alpha s_d = 0.52$$

- Límite de confianza inferior (prueba de diferencias):

$$\hat{p}_d - z_\alpha s_d = 0.044$$

Donde  $z_\alpha$  es el valor crítico de la distribución normal, con un valor de 1.64 para un intervalo de confianza del 95%.

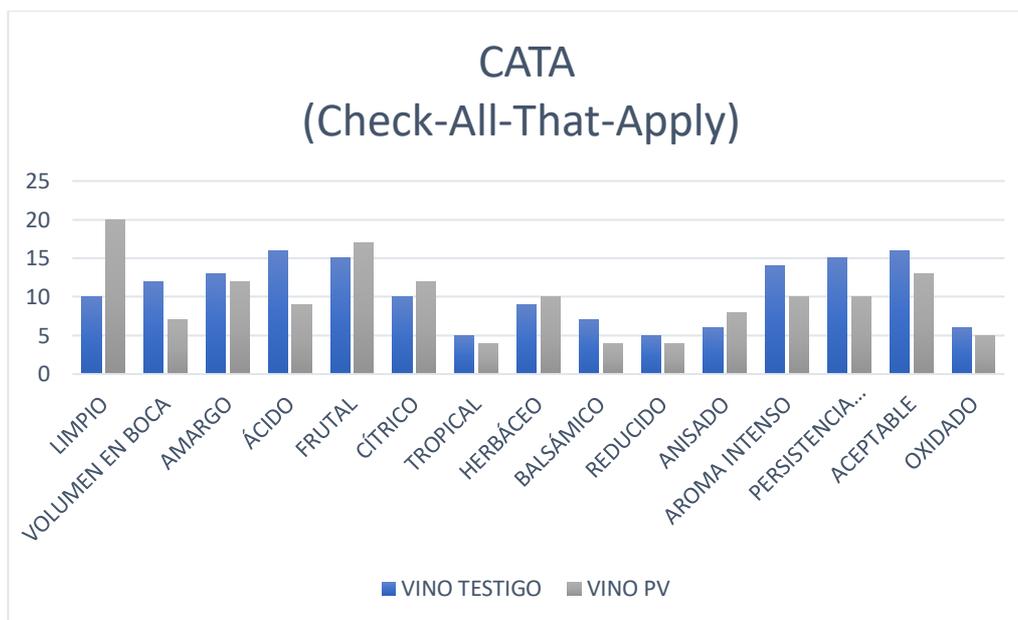
Con un límite inferior de confianza de 0.044, se concluye con un 95% de nivel de confianza que al menos el 4.4% de la población puede percibir diferencias entre las muestras.

#### 6.4.2. CATA (Check-All-That-Apply)

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en la prueba CATA. Los jueces se mantienen en esta prueba ya que se llevó a cabo acto seguido a la finalización de la anterior.

Este método de cata fue empleado en vinos blancos y tintos obteniendo un gran resultado (Campo et al.,2008; Campo et al.,2009; Chem, 2003; McCloskey,1995)

Dichos resultados se muestran en la gráfica a continuación (**Gráfica 8**)



**Gráfico 8.** Frecuencia de citaciones obtenidas en la prueba CATA

Como se puede observar en el gráfico anterior (**Gráfico 8**), el vino desalcoholizado resulta con mayor limpieza que el testigo, algo lógico tratándose de un proceso de membrana. Aunque en este caso el vino no pasa por la membrana, el hecho de bombearla paralelamente a la misma hace que se precipiten los posibles restos del vino testigo, vino que por otro lado no había sido filtrado tras su elaboración.

Respecto a los atributos sensoriales relacionados con la fase visual, el vino testigo presenta una mayor limpidez, y un aspecto menos oxidado que el vino testigo.

La limpidez se debe al proceso de pervaporación al que es sometido ya que el vino testigo, como acabamos de comentar, no se clarificó ni filtró antes de ser embotellado. La oxidación, en ambos vinos se encuentran oxidados debido a la oxigenación que conlleva el proceso, sin embargo, el vino tratado se mantuvo en atmosfera de nitrógeno minimizando la misma.

En fase olfativa el vino desalcoholizado pierde parte de sus cualidades aromáticas, predominando el carácter frutal, manteniendo los aromas anisados, tropicales y herbáceos, minimizándose, sin embargo, su intensidad aromática.

Ambos vinos presentan aromas a reducción, no es de extrañar este hecho ya que es un vino de 2015, cuya reducción en botella es significativa. El vino desalcoholizado se encuentra menos reducido que el testigo debido a la oxigenación inevitable del proceso de PV.

En fase gustativa, es donde mayores diferencias se encuentran con respecto al vino testigo. El vino PV tiene menor volumen en boca, probablemente debido al proceso de PV y a la reducción del contenido en alcohol que aporta sensación de volumen.

La acidez presenta diferencias, siendo analíticamente la misma en ambos vinos. Respecto a la persistencia del vino en boca, es mayor en el caso del vino testigo, esto es debido a que, a su vez, se percibe un mayor amargor también, sensación gustativa en el final de la lengua que alarga la sensación de vino en boca, y por lo tanto su persistencia.

## 7. Conclusiones

Finalizando este trabajo, se pueden extraer diversas conclusiones, que se intentarán relacionar con la consecución de los objetivos iniciales del trabajo.

Los objetivos iniciales de este estudio fueron principalmente dos:

- Reducir notablemente el grado alcohólico del vino de partida.
- Mantener las características sensoriales del vino testigo.

Como se muestra en el Apartado 6 (Resultados y discusión), el primer objetivo se consiguió, logrando una reducción de un 0.9%vol., por lo que se puede considerar que el proceso de pervaporación en la desalcoholización de vinos es válido.

En este estudio el proceso fue lento, y obteniendo extracciones con poco volumen, esto es debido a mantener una baja temperatura del proceso, y a las dimensiones del equipo; aun así, se logró la desalcoholización parcial del vino, por lo que a partir del proceso propuesto se podría dimensionar un equipo con fines industriales, aumentando el área de membrana, así como el tanque de alimentación. Respecto a la temperatura del proceso se podría asimismo optimizar, consiguiendo una temperatura ligeramente más alta en la cual se logrará una mayor y más rápida extracción de alcohol, conservando las propiedades el vino.

Sin embargo, los resultados del segundo objetivo no fueron suficientemente satisfactorios ya que no se consiguió mantener la semejanza entre ambos vinos (Prueba triangular de diferencias) aunque tampoco las diferencias parecen excesivamente altas (4.4% de la población podría percibir diferencias). Ciertamente se trataba de un panel

de consumidores no entrenados, pero la casi paridad entre respuestas acertadas y falladas en esta prueba indican una cierta similitud entre los vinos, al menos a nivel de consumidor.

Respecto a los resultados en los análisis químicos llevados a cabo, las diferencias no fueron tan significativas como en la prueba citada anteriormente. En la prueba CATA (Check-All-That-Apply) se perciben ligeras diferencias entre los vinos, incrementando algunos de los atributos sensoriales del vino tratado, pero sobre todo disminuyéndola intensidad de la mayoría de los atributos. Esto se traduce en un vino tratado con mayor limpieza (cosa fácilmente explicable como ya comentamos) pero con menor persistencia en boca, menor intensidad del aroma.

La razón principal de estas diferencias sensoriales entre el vino testigo y el vino desalcoholizado residen en una celda de filtración de pequeñas dimensiones, alargando el tiempo del proceso, recogiendo el permeado muy lentamente y haciendo recircular en exceso el retenido, con sus consecuentes oxidaciones.

Este problema podría ser solventado con una mayor área de membrana de pervaporación, reduciendo así el tiempo del proceso, minimizando la recirculación de vino y por lo tanto su oxidación. Podría mejorar los resultados también un cambio en los materiales de las conducciones, cambiando las mismas (actualmente de silicona) por unas de teflón, siendo este un material inerte, evitando que las conducciones de goma introduzcan olores y sabores al retenido a lo largo del proceso de recirculación.

Por lo tanto, se puede concluir que, aunque el procedimiento seguido en este estudio sea válido para la desalcoholización de vinos blancos, el vino final resultó perceptiblemente distinto al original.

Posiblemente una combinación de procesos, con una etapa previa de nanofiltración (NF) seguido de la posterior pervaporación (PV) del permeado de dicha NF, realizadas ambas etapas con un equipo dimensionado en proporción con el volumen a desalcoholizar, permitiría lograr unos resultados más favorables que los actuales, permitiendo acercarse a los objetivos propuestos en este estudio, y reduciendo el tiempo del proceso de desalcoholización considerablemente. De esta forma se podría considerar este sistema de filtración como una alternativa interesante y viable en la elaboración de vinos blancos con baja graduación alcohólica.

## 8. Bibliografía

ARES G, ALCAIRE F, ANTÚNEZ L, VIDAL L, ZORN S, GIMÉNEZ A, CASTURA J C. *Comparison of static and dynamic sensory product characterizations based on check-all-that-apply questions with consumers*. Food Res Int. Elsevier. 97 (2017) 215-222.

BORYS P, GRZYWNA Z.J. *An analytical solution to the idealized batch pervaporation experiment: A way to determine the diffusion and partition coefficients*. J Membrane Sci. 476 (2015) 525-529.

BARCELÓ J.G. *Técnicas analíticas para vinos*. GAB. 1990.

BRÁNYIK T, SILVA DP, BASZCZYN M, LEHNERT R., & E SILVA, J. B. A. *A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production*. Journal Food Eng. 108 (2012) 493-506.

CAMPO E, DO B.V, FERREIRA V, VALENTIN D. *Aroma properties of young Spanish monovarietal white wines: a study using sorting task, list of terms and frequency*. Aust J Grape Wine R. 14 (2008) 104-115.

CAMPO E, BALLESTER J, LANGLOIS J, DACREMONT C, VALENTIN D. *Comparison of conventional descriptive analysis and a citation frequency-based descriptive method for odor profiling: An application to Burgundy Pinot noir wines*. Food Qual Prefer. 21 (2009) 44-55.

CATARINO M, MENDES A. *Dealcoholizing wine by membrane separation processes*. Innov Food Sci Emerg Technol. Elsevier Ltd. 12 (2011) 330-337.

CHEM F. *A new approach to examine the relationships between sensory and gas Chromatography – Olfactometry data using generalized procrustes analysis applied to six french*. J Agr Food Chem. 51 (2003) 443-452.

DEL OLMO Á, BLANCO C.A, PALACIO L, PRÁDANOS P, HERNÁNDEZ A. *Pervaporation methodology for improving alcohol-free beer quality through aroma recovery*. J Food Eng. 133 (2014) 1-8.

DOBRAK A, FIGOLI A, CHOVAU S, GALIANO F, SIMONE S, VANKELECOM IFJ. *Journal of Colloid and Interface Science Performance of PDMS membranes in pervaporation: Effect of silicalite fillers and comparison with SBS membranes*. J Colloid Interface Sci. Elsevier Inc. 346 (2010) 254-264.

FU Y.J, LAI C.L, CHEN J.T, LIU C.T, HUANG S.H, HUNG W.S, HU C.C, LEE K.R. *Hydrophobic composite membranes for separating of water–alcohol mixture by pervaporation at high temperature*. Chem Eng Sci. 111 (2014) 203-210.

PÉREZ-COELLO M.S, GONZÁLEZ-VIÑAS M.A, GARCIA-ROMERO E, DIAZ-MAROTO M.C, CABEZUDO M.D. (2003). *Influence of storage temperature on the volatile compounds of young white wines*. Food control. 14 (2003) 301-306.

GARCÍA-MARTÍN N, PALACIO L, PRÁDANOS P, HERNÁNDEZ A, ORTEGA-HERAS M. *Evaluation of several ultra- and nanofiltration membranes for sugar control in winemaking*. DES. Elsevier B.V. 245 (2009) 554-558.

GARCÍA-MARTÍN N, PÉREZ-MAGARIÑO S, ORTEGA-HERAS M, GONZÁLEZ-HUERTA C, MIHNEA M, GONZÁLEZ-SANJOSÉ ML. *Sugar reduction in white and red musts with nanofiltration membranes*. Desalin Water Treat. 27 (2011) 167-174.

KÁRÁSZOVÁ, M., KACIRKOVÁ, M., FRIESS, K., IZÁK, P. *Progress in separation of gases by permeation and liquids by pervaporation using ionic liquids*. Sep Purif Technol. 132 (2014) 93-101.

KUJAWSKI W. *Application of pervaporation and vapor permeation in environmental protection*. Pol J Environ Stud. 9 (2000) 13-26.

LABANDA J, VICHI S, LLORENS J, LO E. *Membrane separation technology for the reduction of alcoholic degree of a white model wine*. Food Sci Technol. 42 (2009) 1390-1395.

LIGUORI L, FRANCESCO G DE, RUSSO P, PERRETTI G, ALBANESE D, DI M. *Food and Bioproducts Processing Production and characterization of alcohol-free beer by membrane process*. Food Bioprod Process. 98 (2015) 196-200.

LIU H, WANG N, ZHAO C, JI S, LI J. *Membrane materials in the pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures*. Chinese J Chem Eng. Elsevier B.V. 2017.

SALGADO C.M., FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ E, PALACIO L, HERNÁNDEZ A, PRÁDANOS P. *Alcohol reduction in red and white wines by nanofiltration of musts before fermentation*. Food Bioprod. Process. 96 (2015) 285–295.

SALGADO C.M., FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ E., PALACIO L., CARMONA F.J., HERNÁNDEZ A., PRÁDANOS P. *Application of pervaporation and nanofiltration membrane processes for the elaboration of full flavored low alcohol white wines*. Food & Bioprod. Process., 101 (2017) 11-21.

MCCLOSKEY LP. *Descriptive analysis for wine quality experts determining appellations by chardonnay wine aroma*. 11 (1995) 49-67.

Norma UNE-EN ISO 4120:2004, *Sensory analysis. Methodology. Triangle test*

Norma UNE-EN ISO 8589:2007, *Sensory analysis. General guidance for the design of test rooms*

O.I.V. (a). *Compendium os International Methods of Wine and Must Analysis. Volumen 1. Método OIV-MA-AS313-01 Total Acidity. Revisado Oeno 551-2015*.

O.I.V. (b). *Compendium os International Methods of Wine and Must Analysis. Volumen 4. Método OIV-MA-AS2-07B Chromatic Characteristics. Revisado 377-2009*.

PETKOVSKA M, LESKOS I. *Analysis of mass transfer in beer polysulfone membranes*. Food Bioprod Process. 75 (1997) 247-252.

PILIPOVIK M V, RIVEROL C. *Assessing dealcoholization systems based on reverse osmosis*. J Food Eng. 69 (2005) 437-441.

REKTOR A, KOZAK A, VATAI G, BEKASSY-MOLNAR E. *Pilot plant RO-filtration of grape juice*. Sep Purif Technol. 57 (2006) 473-475.

SALGADO CM, PALACIO L, PRÁDANOS P, HERNÁNDEZ A, GONZÁLEZ-HUERTA C, PÉREZ-MAGARI S. *Comparative study of red grape must nanofiltration: Laboratory and pilot plant scales*. Food Bioprod Process. 94 (2014) 610-620.

SAINZ D. *Aplicación de nanofiltración y pervaporación para la desalcoholización de vinos comerciales y recuperación de aromas*. 2017.

SCOTT T. A. *Refractive index of ethanol-water mixtures and density and refractive index of ethanol-waterethyl*. 50 (1946) 406-412.

SHEN J.N., CHU Y.X., RUAN H.M., WU L.G., GAO C.J., Van Der Bruggen, B. *Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through mixed matrix membranes of chitosan and Ag+/carbon nanotubes*. J Membrane Sci. 462 (2014) 160-169.

SMITHA B, SUHANYA D, SRIDHAR S, Ramakrishna, M. *Separation of organic–organic mixtures by pervaporation*. J Membrane Sci. 241 (2004) 1-21.

VATAI G, TAKÁCS L, KORÁNY K. *Production of alcohol free wine by pervaporation*. J Food Eng. 78 (2007) 118-125.

WEE S.L, TYE C.T, BHATIA S. *Membrane separation process—pervaporation through zeolite membrane*. Sep Purif Technol. 63 (2008) 500-516.

ZHENG H, YOSHIKAWA M. *Molecularly imprinted cellulose membranes for pervaporation separation of xylene isomers*. J Membrane Sci. 478 (2015) 148-154.