

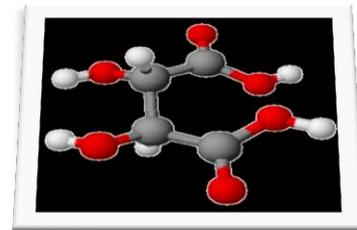
**ACIDIFICAZIONE SUCCHI D'UVA E
VINI, RIMOZIONE POTASSIO**

CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE DEL VINO

Il sapore acido dei vini, si deve alla maggiore o minore abbondanza di acidi organici ed alla loro tipologia. Gli acidi organici contribuiscono in modo determinante alla composizione, alla stabilità microbiologica e chimico-fisica ed alle qualità sensoriali dei vini.

Questi i tre principali acidi che si formano nell'uva e che si ritrovano nel vino, sono gli acidi: **tartarico**, malico e citrico:

| Acido | Concentrazioni abituali nei vini | |
|-----------------|----------------------------------|------|
| Acido Tartarico | 1,5-4,0 | g/L |
| Acido Citrico | 50-500 | mg/L |
| Acido Malico | 100-2500 | mg/L |
| Acido Lattico | 50-1200 | mg/L |
| Acido Acetico | 100-900 | mg/L |

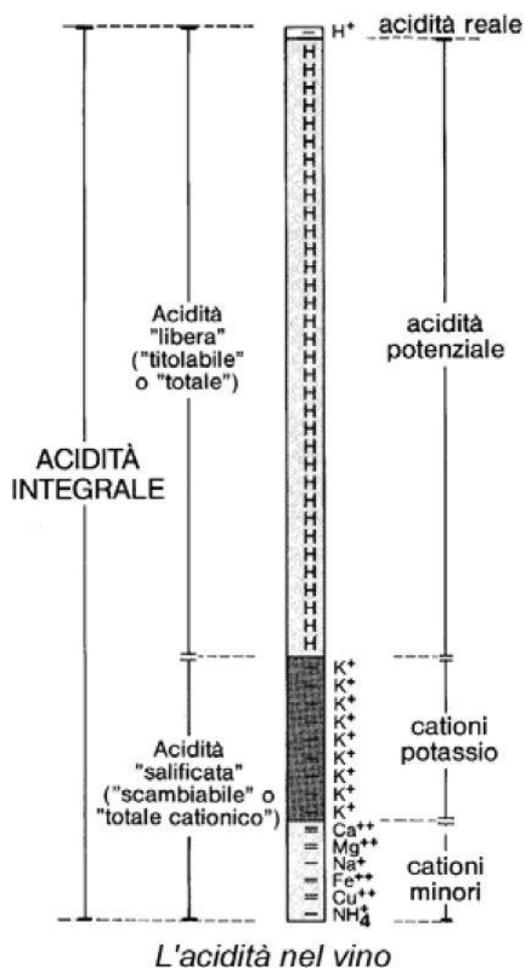


Nel vino, L'acido tartarico è quello più importante ed è piuttosto raro in natura, difatti è poco diffuso al di fuori dell'uva. Per tale motivo in tedesco viene chiamato *Weinsdure*.

L'acido tartarico è chimicamente il più forte tra gli acidi presenti nel vino, è il maggiore responsabile della sensazione acida a livello gustativo in virtù anche del maggiore contenuto rispetto agli altri, di solito intorno ai 7-10 g/L di mosto.

Durante la fermentazione alcolica esso diminuisce per fenomeni di insolubilizzazione e **precipitazione**, sotto forma di **microcristalli** sul **fondo** del contenitore di fermentazione, provocati dall'aumento del grado alcolico. Questi sono composti dai **Sali dell'acido tartarico**, ossia da composti chimici originatisi per reazione dell'acido con metalli naturalmente presenti nel vino, quali **calcio** e **potassio**, e precisamente **bitartrato di potassio** e **tartrato neutro di calcio**. Anche durante la conservazione in cantina si verificano fenomeni di insolubilizzazione e di precipitazione, dovuti alle basse temperature, per effetto puramente fisico. Invero la tecnologia di produzione dei vini bianchi e rossi fini, stabili nel tempo da un punto di vista delle precipitazioni tartariche, prevede la refrigerazione del vino per un determinato numero di giorni a temperature inferiori allo 0°C. Così operando si vuole **accentuare il fenomeno naturale delle precipitazioni fino al giusto equilibrio della struttura acida**, evitando questi fenomeni in bottiglia nel corso della commercializzazione, quando costituirebbero un inconveniente ed un elemento di deprezzamento del prodotto.

L'acidità del vino si misura quantitativamente in base all'acidità totale (somma di fissa e volatile) e al valore di PH.

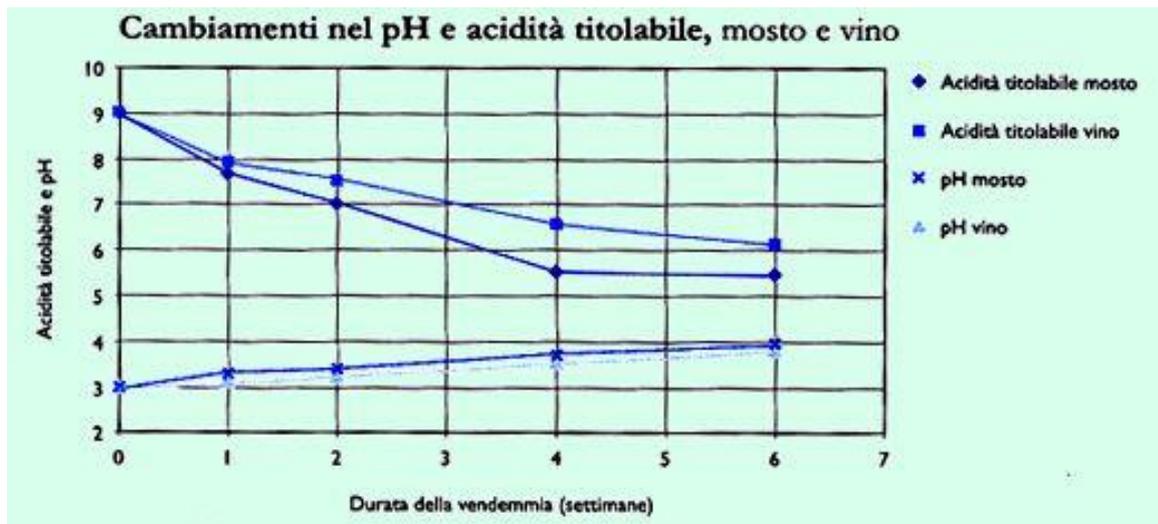


Il gusto acido è dovuto alla presenza di ioni H⁺ (idrogeno) liberati dalle molecole di acido. E' stata fatta l'ipotesi che le papille gustative situate ai lati della lingua, contengano molecole proteiche ricche di gruppi carbossilato (-CO₂-), che in ambiente acido si legano allo ione H⁺ provocando di conseguenza una variazione della forma delle molecole proteiche, che innescano degli impulsi diretti al cervello.

Di conseguenza a parità di concentrazione di acido, una soluzione sarà al gusto tanto più acida quanto più basso sarà il suo PH (numero che misura la concentrazione degli ioni H⁺). Tuttavia nel vino, che non è una soluzione semplice, si è dimostrato che a determinare il carattere acido è più l'acidità totale che il suo PH.

EVOLUZIONI DELL'ACIDITA' E DEL PH

Le variazioni dell'acidità e del PH che si producono durante la maturazione e la fermentazione, possono essere osservate nel seguente grafico, elaborato in base ai dati relativi all'analisi del mosto e del vino a diversi stadi di maturazione dell'uva. L'uva è stata raccolta a determinati intervalli, durante un periodo di sei settimane, dopodichè è stata pigiata, analizzata, e eseguito il processo di vinificazione. A vino finito sono state nuovamente eseguite le analisi.



Questo grafico illustra un comportamento tipico che porta a due conclusioni:

- Sebbene l'acidità totale diminuisca in modo costante durante la maturazione dell'uva, l'acidità totale del vino è quasi uguale o superiore a quella del mosto con il quale è stato prodotto.
- Il PH del mosto aumenta in maniera costante durante la maturazione ed il PH del vino è quasi uguale o inferiore a quello del mosto con il quale è stato prodotto.

Durante la fermentazione, da un lato si formano nuovi acidi e dall'altro, l'**acido tartarico precipita a bitartrato di potassio, pertanto diminuisce la concentrazione di potassio**. I cambiamenti descritti nel grafico sono il risultato di questi processi. Dei due fattori che interessano l'acidità, acidità totale e PH, il primo è quello che la condiziona maggiormente. D'altra parte, il PH è un fattore importante sull'attività microbica e sulla **stabilità del vino**.

COME SI PUO' SAPERE SE UN VINO E' STABILE ?

Prima di compiere la stabilizzazione è opportuno verificare lo stato di stabilità del prodotto. Sono oggi disponibili diversi nuovi sistemi di verifica e di calcolo della stabilità, che vanno dai metodi conduttimetrici al calcolo dei parametri chimico-fisici.

Ad esempio, in questo sito :

<http://www.oicce.it/sito/st/stindice.html>

è inserito un programma di calcolo on-line che permette, sulla base di pochi parametri analitici, cioè del grado alcolico, del PH, della concentrazione dell'acido tartarico e della concentrazione dello ione potassio, di determinare il grado di stabilità del prodotto a qualsiasi temperatura desiderata.

Automaticamente il programma compie i calcoli degli equilibri termodinamici coinvolti, e fornisce l'indicazione della stabilità del vino, della sua temperatura di saturazione e dei milligrammi per litro di bitartrato di potassio che possono precipitare alla temperatura richiesta.

Una volta definita la necessità di una stabilizzazione, si opera con il processo desiderato.

COSA AVIENE QUANDO IL VINO VIENE TRATTATO CON IMPIANTI DI STABILIZZAZIONE A RESINE?

Durante l' attraversamento del vino nell' impianto avviene il vero e proprio scambio ionico, prevede generalmente il passaggio di un' aliquota del vino nella torre riempita di resina ad una portata che deve essere tenuta entro certi limiti per garantire adeguati tempi di scambio.

I dati caratteristici sono:

- strato di resina di almeno 750 mm
- passaggio del vino da trattare in down-flow
- portata di esercizio compresa fra 5 e 50 litri/h/litro-resina per garantire adeguati tempi di contatto fra resina ed acqua.

Le resine a scambio ionico rimuovono selettivamente il catione potassio (K+) rilasciando cationi idrogeno (H+).

La concentrazione di acidità tartarica naturale libera si innalza.

Le resine sono delle sfere che risultano "solide" e "piene" ad occhio nudo ed anche ai comuni microscopi utilizzati nei laboratori più diffusi. In realtà la loro struttura è molto "aperta", assomigliano ad un gomitolo di lana molto rado o arrotolato con poca voglia.

All'interno di questa matassa ci sono degli IONI, atomi con una carica elettrica che può essere sia positiva (in tal caso parleremo di **cationi**) che negativa

(anioni), blandamente legati ai “fili” che compongono la nostra matassa. Tali cariche sono del tutto simili al Nord e al Sud di un oggetto magnetico (bussola) o al + - di una comune batteria. Quando il vino passa attraverso il “letto” fatto di resina a scambio ionico, si stabilisce un contatto intimo tra le particelle disciolte e gli ioni che possiamo definire anche “centri di scambio” . A questo punto avviene lo scambio! Facciamo un esempio... La nostra resina, o meglio, il nostro gomitolino ha delle perle di **idrogeno (H⁺)** che sono legate in modo approssimativo e labile alla matassa, Quando vicino alle perle di idrogeno passa una perla di **potassio (K⁺)** o di **calcio (Ca⁺)** disciolta nel vino che stò filtrando, l'idrogeno viene spodestato dalla sua posizione e il potassio, o il calcio, si posizionano nella matassa al posto suo. Questo avviene perché l'affinità di calcio e potassio, per la resina, è molto maggiore di quella dell'idrogeno. Ovviamente l'idrogeno scacciato dal gomitolino passa nel vino e questo scambio è il processo di stabilizzazione tartarica a scambio ionico. Dopo un certo numero di passaggi, la matassa sarà piena di perle di calcio e potassio, che, stando così bene legate a quei fili, non si faranno cacciare dalla loro posizione da nessun altro ione. Una volta che la capacità di scambio della resina si è esaurita, si procede ad un controlavaggio per la rimozione di eventuali sedimenti che avessero intasato la colonna e si procede quindi alla rigenerazione della resina.

RIGENERAZIONE DELLA RESINA

La fase rigenerativa segue la fase di esercizio e consiste nella “ricarica” dei siti attivi della resina per un successivo riutilizzo. Tale fase rigenerativa si suddivide a sua volta in tre sottofasi.

- a. Lavaggio in controcorrente (backwash):
 acqua in flusso ascensionale, velocità del flusso pari a 10-15 m/h, espansione del letto di resina del 50-70 %.
 Tale lavaggio serve ad eliminare eventuali percorsi preferenziali formati durante la fase di scambio e a rimuovere le impurità che si fossero eventualmente formate nel letto durante la fase di scambio.
 La durata di questa fase è di circa 5 -15 minuti.
- b. Rigenerazione vera e propria
 La rigenerazione può essere **acida** o basica a seconda che riguardi una resina a scambio **cationico** o anionico rispettivamente.
 Le soluzioni utilizzate sono soluzioni diluite la cui percentuale di acido o base disciolta dipende dalla forza (grado di dissociazione) dello stesso.
 Ad esempio per ricaricare una resina cationica si possono utilizzare soluzioni acide quali:
5 – 10 % di HCl ad una portata di 3 -4 l/h/l_{resina}
1 – 3 % di H₂SO₄ ad una portata di 10 – 15 l/h/l_{resina}
- c. Lavaggio finale
 Viene effettuato con acqua in down flow in due fasi:

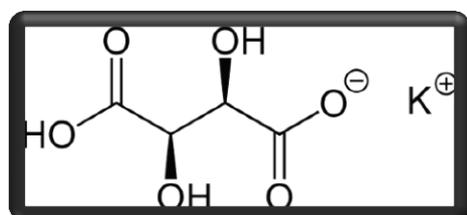
- una prima fase alla portata della fase rigenerativa per lavare l'acido residuo.
- una seconda fase alle condizioni di esercizio per un volume complessivo d'acqua pari a 6 – 9 volumi di resina.

In totale la fase rigenerativa composta dalle tre sottofasi sopra descritte dura 3 – 4 ore.

Si consideri che l'evoluzione nel settore e lo sviluppo di specifici brevetti ha oggi portato alla realizzazione di resine e tecniche di rigenerazione che riducono di molto questi tempi (fino a soli 60 minuti per l'intero ciclo rigenerativo)

DESCRIZIONE DELLA STABILIZZAZIONE DEL VINO A FREDDO

La stabilizzazione tartarica dei vini è un problema con il quale si devono confrontare tutte le cantine. Gioca infatti un ruolo importantissimo nella presentazione dei vini al consumo. Infatti se nell'uva il **Potassio (K)** e l'**acido Tartarico (C₄H₆O₆)** sono presenti in compartimenti separati, e non danno origine a fenomeni di precipitazione, a partire dal momento della pigiatura dell'uva il potassio e l'acido tartarico si trovano presenti insieme, nella stessa soluzione, dando origine a condizioni di sovrasaturazione nel mosto. La loro concentrazione non viene sostanzialmente modificata dall'attività dei lieviti e quindi durante la fermentazione e la conservazione del vino danno origine a evidenti fenomeni di precipitazione di **bitartrato di potassio (C₄H₅O₆K)**.



La precipitazione, che tradizionalmente avveniva durante la conservazione dei vini nell'inverno successivo alla vendemmia, era ovviamente nota già alle origini della produzione del vino. La massa solida, parzialmente cristallina, che si presenta come un fine precipitato dopo la fermentazione del mosto e la conservazione invernale dei vini. Nel caso che la precipitazione non avvenga completamente in cantina, avverrà in un secondo tempo, in bottiglia. Nei casi meno gravi potrà verificarsi la comparsa di pochi, piccoli cristalli, che specie nei vini rossi possono passare inosservati. In altri casi si possono avere abbondanti cristallizzazioni di bitartrato di potassio che possono essere molto evidenti, specialmente nei vini bianchi. L'aspetto del sedimento, che può essere cristallino e trasparente, fa a volte addirittura nascere nei consumatori dubbi sulla genuinità del vino. E' quindi sempre importante, per una cantina, determinare attentamente il grado di

sicurezza che desidera mantenere rispetto alla precipitazione del bitartrato di potassio.

La stabilizzazione tartarica in cantina ha in linea di principio lo scopo di evitare ogni successiva formazione cristallina in bottiglia. Si tratta quindi sempre di tecniche di tipo preventivo, messe in opera al fine di rallentare o impedire totalmente ogni ulteriore formazione di precipitati.

I metodi di stabilizzazione tartarica si dividono ATTUALMENTE in altre due grandi categorie, la stabilizzazione a freddo e l'aggiunta di stabilizzanti (CMC) brevemente ora descritte.

LA STABILIZZAZIONE A FREDDO

In generale la solubilità di tutti i sali è influenzata dalla temperatura. Nel caso del bitartrato di potassio, la temperatura ha una grande influenza sulla sua solubilità: a freddo diminuisce di molto, ed è questa la ragione della tradizionale pratica di conservare i vini, durante l'inverno, in recipienti mantenuti in locali dalle basse temperature, al fine di ottenere, in primavera, vini stabili e sufficientemente limpidi. Il fenomeno è lo stesso che viene usato per la stabilizzazione industriale dei vini con i metodi fisici, siano essi discontinui o continui.

Tutti i metodi fisici di stabilizzazione tartarica si basano sullo stesso principio base: quello di portare per un certo tempo il vino ad una temperatura bassa, alla quale possa avvenire la precipitazione del bitartrato di potassio.

Si allontanano poi i cristalli che si sono formati, separandoli dal liquido mantenuto alla temperatura di cristallizzazione, con una filtrazione o una centrifugazione.

STABILIZZAZIONE CON DOSAGGIO CMC

Dal punto di vista chimico la CMC è definibile come il sale sodico dell'etere carbossimetilico della cellulosa, ed è caratterizzata da un polimero a base glucidica polisostituito da gruppi carbossimetilici salificati con sodio.

Alla quantità di prodotto dosato è legata la sua efficacia di azione nei confronti delle precipitazioni tartariche; alla lunghezza del polimero è legata la viscosità del prodotto e la sua filtrabilità. In particolare per numero di polimerizzazioni superiori a 300 si possono avere aumenti molto consistenti dell'indice di colmatazione con conseguente intasamento dei filtri e impossibilità di utilizzo del prodotto.

Praticamente in ogni caso vi sia da controllare densità/viscosità di soluzioni acquose, la CMC fa la sua parte. Da qui la grande produzione di CMC e la sua larga disponibilità sul mercato.

La CMC fornisce una protezione di rilievo. Essa è sicuramente superiore all'acido metatartarico, di cui non presenta gli inconvenienti legati alla temperatura di conservazione, ed anche alle formulazioni di mannoproteine, che tendono a intorbidire il vino e a modificarne talvolta il gusto. Anch'essa però deve avere caratteristiche precise: il grado di sostituzione deve essere compreso tra 0,6 e 0,95, pena la perdita delle caratteristiche di prevenzione delle precipitazioni e numero di polimeri non superiore a 150 unità, a causa dell' aumento della viscosità del vino che lo rende non filtrabile.

A queste caratteristiche (ricordiamo che le prestazioni in relazione alle precipitazioni tartariche sia con sali di potassio che di calcio sono notevoli), si affiancano anche indicazioni di forti criticità che è opportuno ricordare:

- Da esperienze con vini rossi e rosati giovani con materia colorante non stabilizzata esiste il rischio di forte intorpidimento per interazione tra la CMC e tali antociani.
- La CMC deve essere utilizzata in prodotti stabili dal punto di vista proteico altrimenti dà origine a forte intorpidimento e anche con vini trattati con lisozima.
- L'indice di filtrabilità dei vini rossi tende ad innalzarsi dopo l'aggiunta di CMC inoltre diversificato alle diverse raccolte e annate dalle stesse vigne.

In conclusione, un prodotto di antica utilizzazione in molti campi che approda all'enologia promettendo la stabilizzazione tartarica dei vini ma che impone una attenzione nell'uso e una valutazione nella specificità dei casi e della possibilità di utilizzo.

| |
|---|
| Costi / vantaggi / svantaggi delle varie tecniche di stabilizzazione |
|---|

| Stabilizzazione tartarica a freddo | |
|--|--------------------------|
| Materiale di filtrazione inoculo | 0.05 €/hl |
| Gas inerte | 0.012 €/hl |
| Prodotti di filtrazione | 0.001€/hl |
| Perdita prodotto lavorato(media) | 0.10 €/hl |
| Costo di refrigerazione: 2,1 Eur/ora | 0.247 €/hl |
| Agitazione 4 ore per serbatoio da 41.000 lt 0,23 € /ora | 0.0022 €/hl |
| Pompa per filtrazione 9.000 costo/ora €0,61 | 0.007 €/hl |
| Filtro de 7.000 L/ora - costo/ora €0,26 | 0.003 €/hl |
| Acqua per lavaggi | 0.0008 €/hl |
| | |
| Costo totale per stabilizzazione a freddo | <u>0.423 €/hl</u> |

Costi non inclusi

- Manodopera operatore = poco significativa
- Costo di manutenzione impianto = medio dipendente dall' età della macchina
- Costo di ammortamento impianto = alto

Vantaggi del sistema

- Tecnologia utilizzata da anni
- Percentuale di stabilità alta

Svantaggi

- Costi impiantistici elevati
- Costi trattamento elevati
- Perdita di acidità tartarica
- Volumi di trattamento bassi
- Basse velocità di trattamento

| Stabilizzazione CMC | |
|---|-----------|
| Stima dei costi con dosaggio di 10 grammi per ettolitro di vino | |
| prodotto commerciale Ecofiltra | 0,50 €/hl |
| prodotto commerciale tipo Enartis | 0,45 €/hl |
| prodotto commerciale tipo AZ3 OENO | 0,45 €/hl |
| | |

Costi non inclusi

- Manodopera operatore = poco significativa
- Costo di manutenzione impianto = insignificante
- Costo di ammortamento impianto = quasi nullo

Vantaggi del sistema

- Quasi assenza di macchinari o impianti (solo dosaggio)
- Possibilità di trattamenti più rapidi rispetto alla stabilizzazione a freddo

Svantaggi

- Stabilità non certa o limitata nel tempo
- Costi trattamento elevati
- Aumento della viscosità del prodotto
- Problemi di filtrazione
- Intorbidamento del prodotto

| Stabilizzazione tartarica con resine a scambio ionico | |
|--|---------------------------|
| stima dei costi basata con vino con 900 ppm di potassio e 100 ppm di calcio con blending elevato al 15 % e impianto con portata da 25.000 lt/h Ogni ciclo produce 75.000 lt di vino stabile. | |
| Energia elettrica installata 2 kw . produzione 1 hl in 15 secondi circa (8,4 watt) - costo di 1 kw = 0,12€ | 0.0018 €/hl |
| Perdita prodotto lavorato (media) | 0.002 €/hl |
| Gas inerte per svuotamento colonna | 0.002 €/hl |
| Acido per rigenerazione 0,3 litri di Hcl per litro di resina costo acido 150 euro /tonn | 0.022 €/hl |
| Acqua per lavaggi (3.000 l per rigenerazione) 1 €/l | 0.004 €/hl |
| Costo totale per stabilizzazione con resine | <u>0.0318 €/hl</u> |

Costi non inclusi

- Manodopera operatore = poco significativa
- Costo di manutenzione impianto = insignificante
- Costo di ammortamento impianto = basso

Vantaggi del sistema

- Certezza della stabilità basata sul blending
- Costi impiantistici bassi
- Costi di trattamento prodotto molto bassi
- Possibilità di modulare l' acidità
- Altissimi volumi trattabili in tempo reale

Svantaggi

- Tecnologia nuova in presentazione