

Estabilización Tartárica, Fundamentos y Prácticas.

Fernando Córdova Arellano

Director Técnico de Laffort para Sudamérica²

El ácido tartárico es un ácido orgánico que se encuentra en las uvas, junto con iones calcio y potasio. En solución forman una sal que puede precipitar en condiciones de baja temperatura. Este compuesto llamado bitartrato de potasio (KHT) tiene la apariencia de cristales transparentes y se forma en el vino durante la fermentación y crianza. Si los vinos no son tratados, también aparecen después de la embotellación. Aunque son inofensivos, es necesario evitarlos pues los consumidores suelen pensar que se trata de trozos de vidrio en la botella.

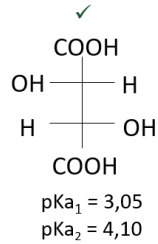
El manejo de la estabilización tartárica ha sufrido cambios muy importantes los últimos 20 años. Por una parte, la aparición de nuevas tecnologías de estabilización basadas en diferentes principios y objetivos, tales como de la sustracción de iones (Electrodialisis y Resinas de Intercambio Catiónico); adición de coloides protectores (Manoproteína MP40, Carboximentil Celulosa de Sodio y Poliaspartato de Potasio); así mismo la reciente necesidad de métodos de estabilización de sales de calcio basados en la inducción de la precipitación (Tartrato Neutro de Calcio y Ácido Tartárico Racémico). Y por otra la mayor disponibilidad de métodos y análisis de Estimación de la Inestabilidad tartárica.

En el presente artículo se hace una revisión de los fundamentos químicos de la inestabilidad y los Métodos de Estabilización, permitiendo una visión más global de los factores críticos involucrados en el manejo de esta problemática.

Características Químicas

El ácido tartárico :

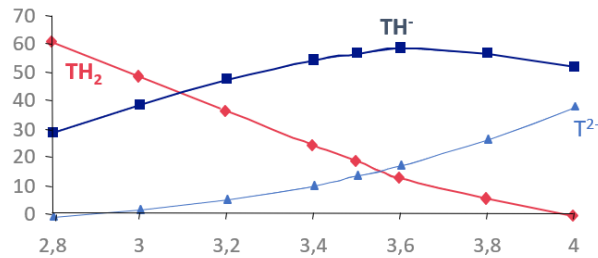
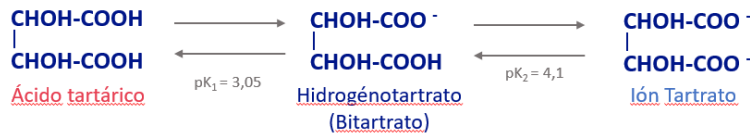
- ✓ No está muy extendido en la naturaleza.
- ✓ El ácido más importante de uvas, mostos y vinos.



	Concentración en ácido tartárico
Agraz	15 g/L
Mostos Zonas Frías	> 6 g/L
Mostos Zonas Cálidas	2 a 3 g/L

El ácido tartárico es el ácido más importante de uvas, mostos y vinos. Este ácido en solución puede formar sales que puede precipitar en condiciones de baja temperatura y composición particular del vino. El Ácido Tartárico es un ácido débil capaz de aportar dos protones y la ionización del primer protón marca el pH base del vino.

Dependiendo del pH, hay tres formas :



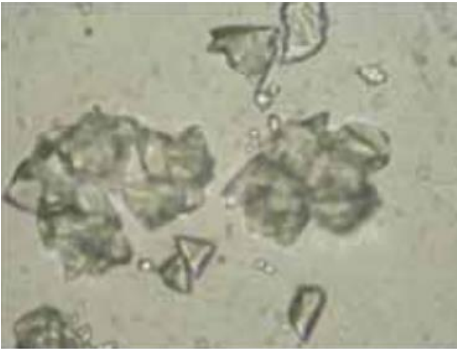
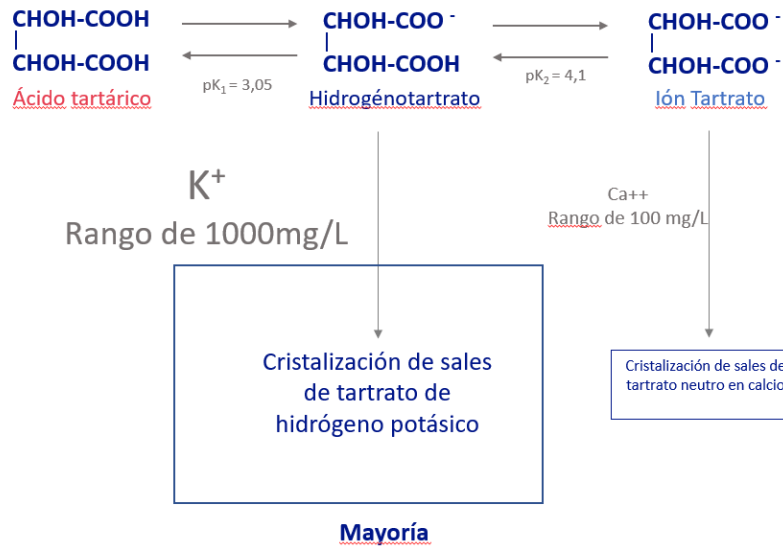
pH Crítico (Négre, 1953) : 3,59 para vinos de alcohol 12°
3,53 para vinos de alcohol 10°

- pH 3,6 : precipitaciones rápidas y abundantes de THK
- pH < 3,6 : la precipitación conduce a un pH más bajo
- pH > 3,6 : la precipitación conduce a un aumento en el pH

Química de la Cristalización de sales Tartáricas

En uvas y motos, el ácido tartárico está junto con iones calcio y potasio, con los cuales puedes formar sales insolubles.

Riesgo de cristalización en presencia de :



Cristales de Bitartrato de Potasio



Cristales de Tartrato Neutro de Calcio

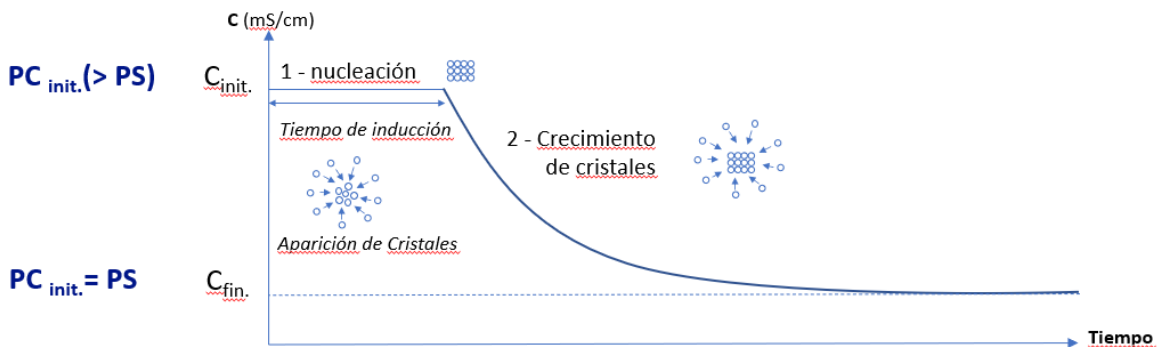
El Equilibrio Químico de estos compuestos cambia radicalmente cuando el mosto comienza a fermentar y pasa de una solución hidro-alcohólica. En estas condiciones ocurre espontáneamente cristalización debido a una sobresaturación de las sales, es decir hay una concentración mayor de sales que las que la solución puede solubilizar.

Cristalización: si la solución está sobresaturada → **PC > PS**

PC : *Producto de concentración*
El PC es función del pH y composición del medio.

PS : *Producto de la solubilidad*
Cantidades máximas que se pueden disolver en el medio
El PS es Función de:
Concentración de etanol
PS ↓ cuando [Etanol] ↑
De la Temperatura
PS ↓ cuando Temperatura ↓

Las etapas de cristalización



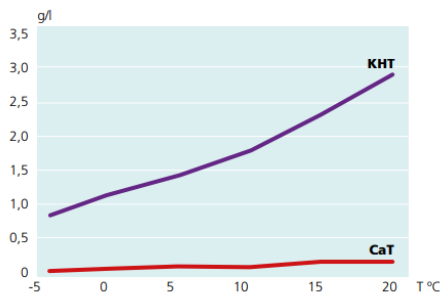
Tiempo de inducción (nucleación) = tiempo necesario, después del establecimiento de condiciones de saturación, para observar la variación de un parámetro físico-químico relacionado con la formación de núcleos.

Equilibrios de Precipitación

El bitartrato de potasio (KHT) tiene la apariencia de cristales transparentes y como se indicó, se forma en el vino durante la fermentación y crianza.

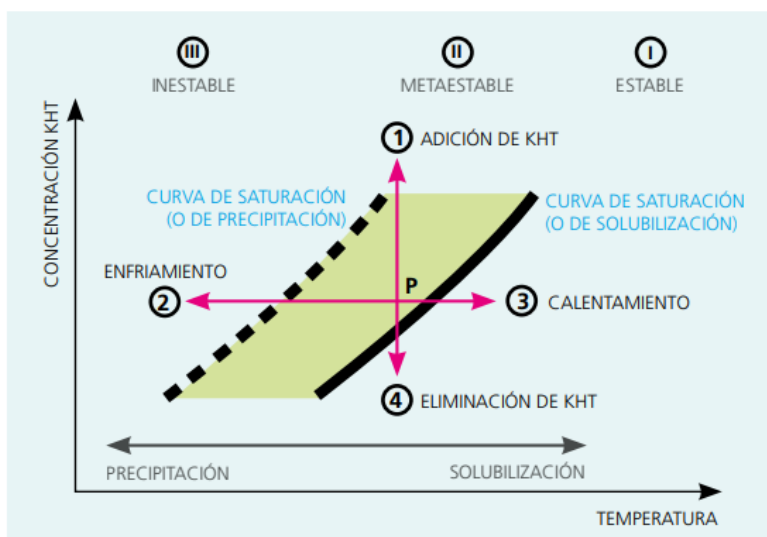
El calcio también se puede combinar con sales de tartrato y generar otro precipitado conocido como tartrato neutro de Calcio (CaT). La solubilidad del KHT es altamente dependiente de la temperatura, al contrario de lo que ocurre con la del CaT, que es poco afectada por la temperatura.

SOLUBILIDAD DEL ÁCIDO TARTÁRICO EN SOLUCIÓN DE ALCOHOL A 10% VOL.



La transformación del mosto en vino hace que las sales de KHT en el vino se encuentren en un estado de solubilidad (Zona I, Estable), en un estado de solubilidad metaestable (Zona II, Metaestable, es decir soluble en condiciones en las que debería precipitar) y en una zona de precipitación, no soluble (Zona III, Inestable) gatillada por la baja temperatura por un exceso de KHT.

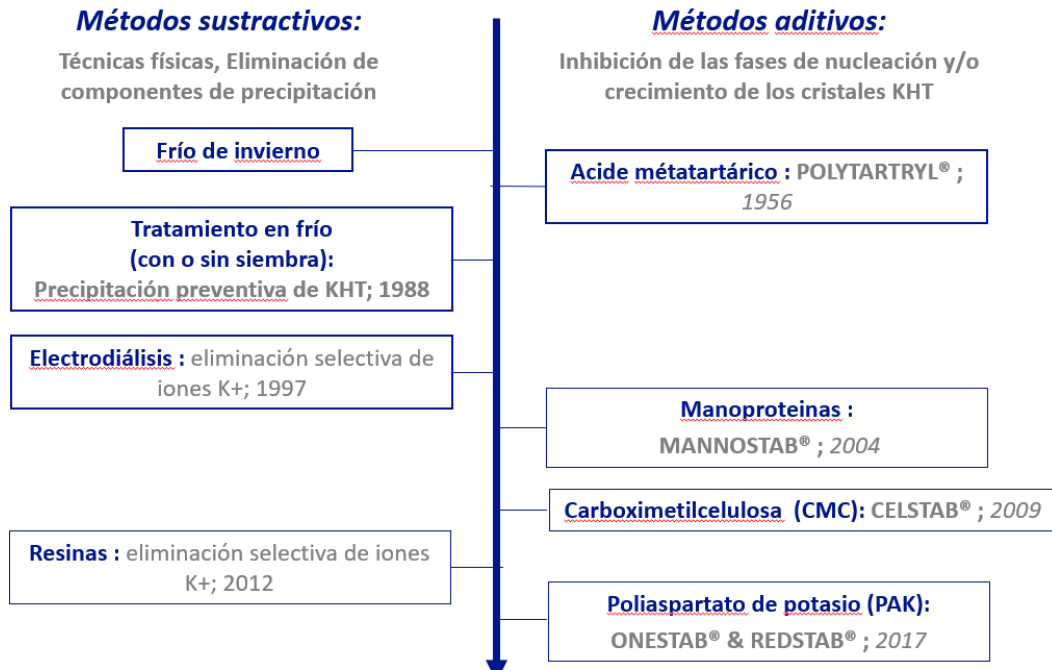
SOLUBILIDAD DEL KHT EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN Y LA TEMPERATURA EN EL VINO



Este diagrama explica los equilibrios de precipitación que presenta el KHT en vino. En una condición particular P, si se adiciona KHT (o alguno de los compuestos participantes del equilibrio de precipitación), se sale de la zona estable (en este caso metaestable) y se pasa a la zona de precipitación (1). También se provoca precipitación si se baja la temperatura del vino (2). Por el contrario, si se elimina el frío (3) o se elimina KHT (4), se aleja el riesgo de precipitación. La presencia de una serie de compuestos coloidales permite la mantención de este sistema metaestable y la disolución de una cantidad mayor de KHT que la que correspondería por solubilidad. Asimismo, esta dependencia de la temperatura determina que en la medida que el vino es sometido a frío, la solubilidad del KHT baja y con ello precipita la sal en forma de cristales en el fondo y las paredes de los tanques y barricas formando los conocidos "Tartratos".

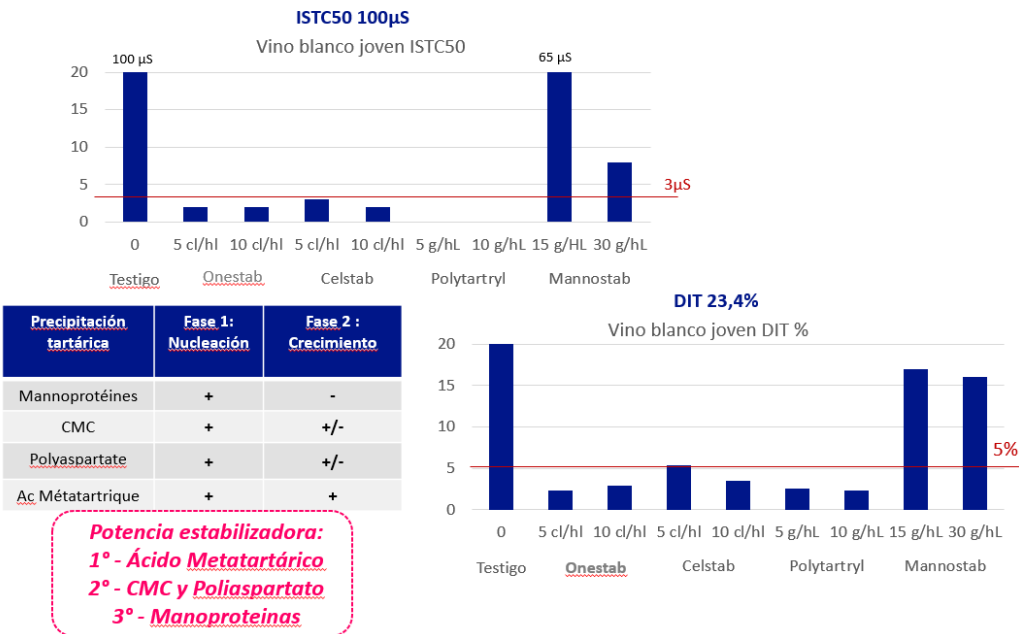
Estabilización tartárica

¿Cuáles son las opciones de tratamiento?

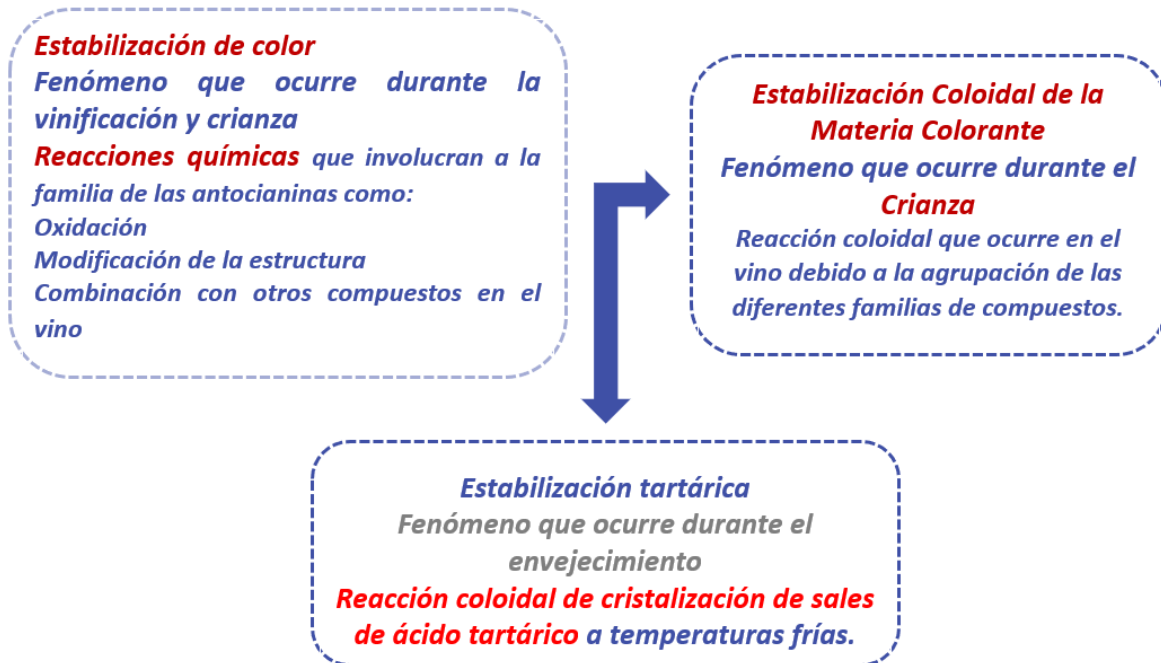


Estabilización Tartárica, como funcionan los diferentes aditivos

Comparación de Estabilización tartárica sobre un vino blanco muy inestable monitoreado IST50 y DIT%



Estabilización del vino tinto



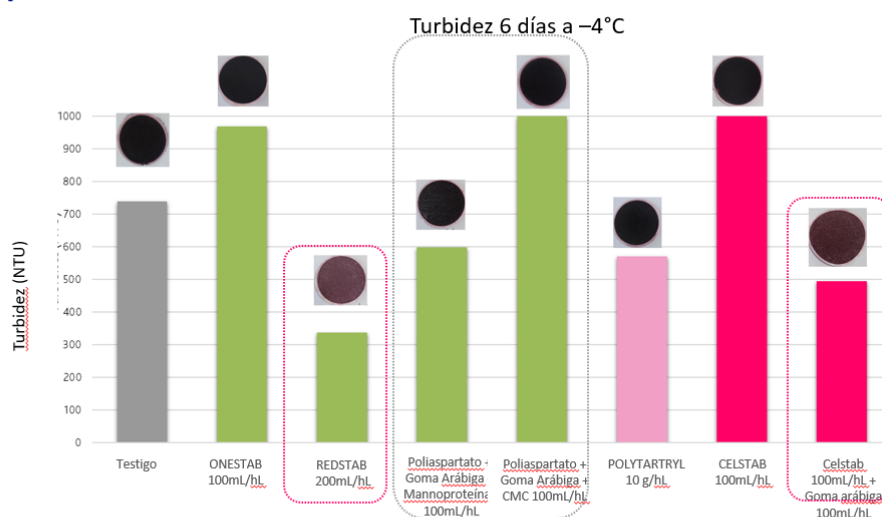
Estabilización del vino tinto – ¿Qué consideraciones?



Es muy importante considerar la Estabilidad de Materia Colorante, esta estabilidad año tras año se convierte en una tarea más importante en la bodega, debido a que parte de las embotellaciones cada vez más temprana, sin el paso de un invierno y pocas o nulas clarificaciones por la irrupción de los filtros tangenciales. Por otro lado, en el mercado se encuentran diferentes formulaciones de aditivos que combinan diferentes tipos de gomas que mejoren la estabilidad de color. Sin embargo, una mala formulación o simplemente la mala calidad de productos disponibles terminan aplicando tratamientos que terminan por gatillar la precipitación debido al aporte excesivo de gomas.

Estabilización Tartárica

Comportamiento de los inhibidores en el vino tinto



- ¡La goma de celulosa y el poliaspartato **PRECIPITAN** la materia colorante!
- Una adición de **goma arábica** hace posible **CONTRARRESTAR** esta precipitación.
- Formulaciones complejas de poliaspartato ¡**PRECIPITAN** la materia colorante!



Estabilización Cálrica

En principio el Tartrato Neutro de Calcio (CaT) tiene una físico-química similar al Bitartrato de Potasio (KHT), pero es mucho menos soluble, precipita mucho más lento (desde meses, hasta años) y no depende de la temperatura. Las precipitaciones con CaT son muy escasas, sin embargo, para descartar este riesgo, se recomienda medir el Ca^{2+} en el mosto, el cual debe ser $<60\text{ppm}$ terminada la FA, concentraciones mayores tienen un riesgo de precipitación que hoy en día es difícil evaluar. Como se indicó anteriormente Las pruebas de conductividad han tenido un éxito limitado en la determinación de la estabilidad del tartrato de calcio, principalmente debido a la falta de nucleación efectiva. No obstante, estas limitantes hay conocimientos y estrategias de trabajo que permiten manejar este riesgo.

Expresión del Problema:

- ✓ Formación de cristales por precipitación de tartrato de calcio neutro. El tartrato de calcio neutro es una sal poco soluble 10 veces menos que el KHT.
- ✓ En caso de sobresaturación (alto contenido de Ca + pH alto) existe el riesgo de precipitación de TCa.



Condiciones favorables a la precipitación:

- ✓ El contenido de calcio del vino, el pH de los vinos.
- ✓ La calidad de la filtración en el embotellado: Vino estable antes del embotellado inestable por retención de coloides protectores en caso de colmatación.

Parámetros que influyen en el contenido de calcio de los vinos:

- ✓ Tipo de suelo
- ✓ Tratamientos realizados en el viñedo: manejo orgánico, tratamiento de cal contra Botrytis (!!!), disminución de la colmatación
- ✓ Estado sanitario de la cosecha
- ✓ Tanques de hormigón mal curados

- ✓ Desacidificación con carbonato de calcio
- ✓ Bentonita cálcica de mala calidad

Evaluación de Condición de Riesgo:

- Medición del contenido de calcio del vino (Absorción Atómica/ WineLab)



The image shows a screenshot of a WineLab analysis report. At the top, it displays the logo 'caR WINELab' and the date and time '11 mar 2021 17:11'. Below that, the user is identified as 'Usuario: LAFFORT CHILE'. The main heading is 'Calcium', followed by the calibration parameters 'K = 157.500' and 'Q = 4.725'. There are four rows of data for different samples:

Muestra	Calcium (ppm)
Muestra 1	99.9 ppm
Muestra 2	117.6 ppm
Muestra 3	102.5 ppm
Muestra 4	119.3 ppm

La determinación temprana del nivel de Calcio, junto a los análisis de madurez, puede entregar información valiosa de las condiciones de riesgos asociadas a viñedos y lotes en particular.

Análisis de Calcio mediante tecnología Winelab ofrece con una alternativa fácil de implementar y de bajo costo para evaluar uvas y mostos.

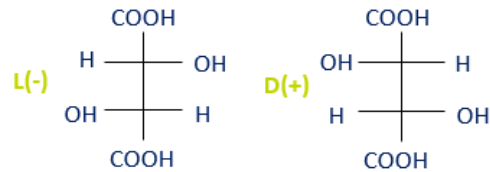
- Vino tinto, blanco y rosado: **riesgo si el calcio > 60 mg/L**

Tratamientos:

- **Tratamiento de frío:** aunque la solubilidad del CaT no sea muy sensible a la temperatura, parece que parte del CaT se precipita al estabilizar los vinos por frío. Sin embargo, esta práctica ha disminuido por el uso de aditivos de estabilización.
- **Tratamiento con Tartrato Neutro de Calcio (Cremor de Calcio):** se ha desarrollado el tratamiento con la adición de crema CaT para iniciar la precipitación, pero es un tratamiento de alto costo y de uso curativo que no funciona en mosto.
- **Tratamiento con ácido tartárico racémico:** Uso de Enantiómero D, del ácido tartárico, de muy baja solubilidad, que la ser aplicado tempranamente, ayuda a bajar la concentración del Calcio hasta niveles por debajo del riesgo precipitación.

Cómo funciona el ácido tartárico racémico

El ácido tartárico en las uvas es una molécula quiral, **en forma de Enantiómero L**



COMPARACIÓN SOLUBILIDAD DE LAS SALES TARTÁRICAS

<u>Bitartrato de Potasio (L)</u>	<u>Tartrato Neutro de Calcio (L)</u>	<u>Tartrato Neutro de Calcio (D)</u>
5.7 g/L	0.53 g/L	0.037 g/L

- El racemato o ácido racémico es una mezcla 50-50 de ácido tartárico D y L.
- **El ácido D tartárico** forma con calcio una sal 10 veces menos soluble que con la forma L.
- La Dosis de racemato mg/L = (Contenido inicial de calcio – Contenido final) x 4
- El tratamiento es aún más rápido si se lleva a cabo durante la FA en el vino para que se haga lo antes posible para que la cristalización sea completa.
- No necesita manejo de temperatura para inducir la precipitación.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

TRATAMIENTOS SOBRE MOSTO AL INICIO DE LA FERMENTACIÓN

<u>Modalidad</u>	<u>Mosto lote S1011</u>		<u>Mosto lote S1111</u>		<u>Mosto lote S1211</u>	
	Control	30g/hL Ca2+Stab°	Control	20 g/hL Ca2+Stab°	Control	35 g/hL Ca2+Stab°
TA	3,85	4,91	3,88	4,7	3,57	4,59
pH	3,64	3,67	3,47	3,53	3,67	3,63
Potassium	2341	2122	2162	1878	2191	1913
Calcio	148	49	109	63	157	42

C

Ca²⁺ STAB®

Composición: Ácido tartárico 100% racémico

Aplicaciones:

Estabilización de sales de tartrato de calcio por precipitación específica del exceso de calcio.
Ca2+STAB® reacciona con calcio soluble y precipita en forma de tartrato de calcio (D).
Su adición se considera como aporte para la corrección de acidez

Dosis de ácido tartárico racémico (g/hL) = (Cainit -Cafin) x 4 /10

- ✓ En el mosto y el vino, el **ácido tartárico racémico** reduce las concentraciones de calcio a niveles por debajo del umbral crítico de 60 mg/L.
- ✓ En vino, es posible de aplicar, pero el tratamiento debe programarse 1-2 meses antes de la preparación para el embotellado.
- ✓ Se recomienda realizar el tratamiento en Mosto durante la FA.



Resumen:

El manejar los Fundamentos Químicos de la inestabilidad y los Métodos de Estabilización, permite una visión más global de los factores críticos asociados a la Estabilización Tartárica. Esto permitirá hacer una mejor elección de las tecnologías más apropiadas y su adecuado manejo. Así mismo es importante conocer y manejar los métodos predictivos de precipitación de manera de entender el alcance de la información que entregan, este tema no fue incluido, pero se revisará en una próxima publicación.

