

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 329**

51 Int. Cl.:

C12H 1/12 (2006.01)

C12H 1/14 (2006.01)

A23L 2/70 (2006.01)

C12J 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2012 E 12710957 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2694637**

54 Título: **Proceso para la estabilización de bebidas alcohólicas y sus precursores y derivados**

30 Prioridad:

06.04.2011 IT MI20110569

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.04.2015

73 Titular/es:

**ESSECO S.R.L. (100.0%)
Via San Cassiano 99
28069 San Martino Di Trecate, NO, IT**

72 Inventor/es:

TRIULZI, GIOVANNI

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 533 329 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la estabilización de bebidas alcohólicas y sus precursores y derivados

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la estabilización de bebidas alcohólicas, en particular vinos, y de sus precursores (por ejemplo, zumos y mostos de frutas) y sus derivados (por ejemplo, vinagre), confiriéndoles estabilidad de color y estabilidad en condiciones de oxidación.

10

Antecedentes de la invención

Diversas bebidas alcohólicas, pero en particular el vino, una vez producidas y embotelladas, pueden experimentar otros procesos. Los subsiguientes procesos positivos durante el envejecimiento confieren características sensoriales más interesantes, especialmente a los vinos de alta calidad o muy alta calidad. No obstante, también hay procesos negativos, que dan lugar al deterioro de la calidad del vino.

15

En presencia de pequeñas o muy pequeñas cantidades de aire en la botella tienen lugar reacciones de oxidación, normalmente en presencia de iones de hierro y/o cobre. Dichas reacciones provocan la degradación de los compuestos responsables de las cualidades organolépticas del vino, tales como aromas, pigmentos y taninos. Es adecuado que el vino se estabilice respecto a estas reacciones de oxidación. Hasta la fecha, la estrategia más positiva ha sido la reducción o eliminación del contenido de metales en el vino. En este sentido la ferrocianuración es muy eficaz; no obstante, dicho proceso es extremadamente delicado, puesto que una cantidad demasiado baja provoca que el vino no se estabilice y una cantidad demasiado elevada, que produce la presencia de depósitos, produce daños para la salud. Por estas razones, hoy día esta práctica ha quedado prácticamente abandonada y se ha sustituido casi completamente por una serie de medidas en las fases de fabricación, dirigidas a evitar el contacto con metales o al uso de coadyuvantes, tales como el caseinato, que adsorbe y elimina parte de los metales. En cualquier caso, los procedimientos son menos eficaces que la ferrocianuración.

20

25

Otro aspecto fundamental del vino es su propio color. En el vino tinto, el color se debe a una serie de complejos fenólicos, que se encuentran en el vino y que proceden principalmente del pellejo de las uvas. Con el tiempo, dichos complejos tienden a polimerizar y formar un precipitado. Este inconveniente se aborda hoy día con procedimientos de baño específicos, tales como microoxigenación, envejecimiento, clarificación, refrigeración y otros. En otros casos se añade goma arábiga.

30

35

No obstante, la inestabilidad más habitual parece ser la que se debe al bitartrato de potasio, denominada genéricamente inestabilidad tartárica.

Al pH del vino, el ácido tartárico de origen natural en el vino se disocia en varias formas; la forma prevalente es el hidrogenotartarato o bitartrato (HT^-) que reacciona con el potasio, muy abundante en el vino. El ion tartrato (T^{2-}) a su vez reacciona con cationes bivalentes, en particular con el calcio.

40

El vino tiene una concentración de estos aniones que con frecuencia supera la solubilidad de su producto, lo que determina un estado de sobresaturación. Por tanto se produce una situación meta-estable, en la que no hay formación de cristales de tartrato ni precipitación debido a la presencia simultánea de otros agentes que actúan como coloides protectores. No obstante, un ligero cambio en las condiciones del entorno, por ejemplo una caída de la temperatura durante el transporte y el almacenamiento, pueden modificar el equilibrio y dar lugar a fenómenos de cristalización en la botella, con el resultado de la formación de precipitados.

45

La inestabilidad con respecto a estos fenómenos se mide con diversas pruebas. La más habitual es la caída de la conductividad eléctrica, medida en $\Delta\mu\text{S/cm}$. Cuanto menor es este valor, más estable es el vino a la precipitación tartárica.

50

Hasta la fecha existen diversas estrategias para reducir este riesgo al mínimo. En ciertos casos, antes del embotellado, el vino se lleva hasta una temperatura inferior a 0 °C, opcionalmente con la adición de cristales de bitartrato, de manera que la precipitación se produzca antes del embotellamiento y el vino se pueda embotellar después del filtrado. Aunque conceptualmente simple y usada de forma generalizada, esta estrategia tiene no obstante los grandes inconvenientes de emplear grandes cantidades de energía para reducir y mantener baja la temperatura, tiempos de procesamiento considerablemente prolongados y requerir equipos específicos que incrementan la inversión necesaria para la gestión de una bodega.

55

60

Otra estrategia es la de eliminar del vino parte de los cationes en exceso; la técnica preferida para poner en práctica esta estrategia es la electrodiálisis, que, no obstante, también supone un equipamiento costoso y delicado, de difícil acceso para los pequeños productores, y que implica un gran consumo de agua y la generación de grandes cantidades de aguas residuales.

65

Por último, la última estrategia consiste en la adición de inhibidores de la cristalización. Esta vía es preferible frente a otras como puesto que no presenta efectos medioambientales adversos y también se puede aplicar en empresas muy pequeñas. Ya desde la década de los 50, se ha sugerido y adoptado el uso de ácido metatartárico, una sustancia obtenida a través de esterificación por procesamiento térmico del ácido tartárico, capaz de inhibir la formación de cristales de bitartrato. La limitación del ácido metatartárico, que es barato y se puede emplear fácilmente, es la corta duración del efecto inhibitorio, que tiende a desaparecer después de unos pocos meses, en particular después del calentamiento accidental del vino.

Para inhibir la cristalización se emplean manoproteínas con pesos moleculares específicos, extraídas de levaduras, como propone Maine y Dubordieu así como Lankhorste y col.

La limitación de esta técnica es el elevado coste del producto y la variabilidad de los resultados en ciertos tipos de vino.

Otro inhibidor autorizado recientemente en Europa es la carboximetilcelulosa (CMC), un polímero obtenido mediante el tratamiento químico de la celulosa. Es barato, pero en vinos tintos con frecuencia provoca la precipitación de color, además de dar lugar a problemas de filtración esporádicos y a ser poco efectivo en vinos muy inestables.

La goma arábica es otro estabilizante tartárico usado antes del embotellamiento, a pesar de que tiene un efecto más suave e, individualmente, no es suficiente para evitar las precipitaciones en los vinos más críticos.

El documento de Estados Unidos 2010/0119671 A1 desvela una composición para la estabilización del vino frente a la precipitación de sales del ácido tartárico, que comprende al menos el 2,5 % de una mezcla de péptidos que tienen un peso molecular que oscila entre 3000 y 10.000.

El documento WO 2009/092832 A1 desvela un proceso para la estabilización de bebidas alcohólicas (vinos), que consiste en la adición al vino de una composición que comprende dietiléster tartárico.

Sumario de la invención

Según lo expuesto hasta ahora, sería deseable encontrar una aproximación que permita, por sí sola, la obtención de estabilización del vino a gran escala, preferentemente sin que implique costes excesivos, sin riesgo de agentes perjudiciales que permanezcan en el vino, con efectos de tan larga duración como sea posible y que impliquen la producción de niveles aceptables de aguas residuales y un consumo moderado de agua.

Dicho objeto se consigue, de acuerdo con la presente invención, mediante un proceso para la estabilización de bebidas alcohólicas y sus precursores y derivados, que consiste en la adición a las mismas de una composición que contiene poliglutamato y/o poliaspartato.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la estabilización de una bebida alcohólica, tal como el vino, vermut, licores y similares, de un precursor, normalmente zumo de frutas o un mosto, o de un derivado, tal como normalmente vinagre. La estabilización obtenida no es únicamente frente a la precipitación de tartrato, sino también para la estabilidad de color y frente a la oxidación. Dicho proceso básicamente proporciona el uso de una composición que contiene poliglutamato, poliaspartato o una mezcla de las dos sustancias.

Estas sustancias pertenecen a la clase de poliaminoácidos, polímeros cuya unidad de repetición es un aminoácido. Estas sustancias son perfectamente biodegradables y no tóxicas. El poliglutamato y el poliaspartato son sustancias conocidas por sí mismas. En particular, el poliaspartato se usa hoy día como componente de insecticidas, fertilizantes, detergentes, además de ser un aditivo del cemento, un agente anticorrosivo y desescalante. Un uso particular es en el tratamiento del agua. No obstante, en la industria del vino no se encontrado ninguna aplicación para ninguno de los dos compuestos empleados de acuerdo con la presente invención. Preferentemente, el peso molecular promedio en número de dichos poliglutamatos y poliaspartatos oscila entre 1000 y 30.000.

Sin querer estar limitado por la teoría, se cree que la acción estabilizante se debe a la elevada densidad de carga de los dos compuestos, tal como para modificar los equilibrios electroquímicos de las soluciones de las que son componentes. Además, se asume un efecto quelante hacia los cationes y agentes cargados positivamente en el vino, de manera que se cree que reducen la capacidad de interaccionar con las moléculas cargadas negativamente.

La composición se añade a la bebida durante su tratamiento, antes del embotellamiento final.

Ahora se ilustra con gran detalle la presente invención, con referencia a algunos ejemplos. Se refieren a la estabilidad tartárica (ejemplos 1, 2 y 3) y a la estabilidad del color (ejemplos 3 y 4).

La composición se añade al producto a tratar de manera que alcance una concentración entre 1 y 100 g/hl.

Si la composición se usa en polvo, se añade a una pequeña cantidad de vino o de agua, por ejemplo para así obtener una dilución 1:5 en v/v, agitando hasta su completa disolución. La solución obtenida se añade al líquido a procesar.

Si se parte de la forma líquida, se diluye en una pequeña cantidad de vino o de agua (por ejemplo 1:5 en v/v) hasta que sea homogénea y a continuación se añade al líquido a procesar.

10 La adición preferentemente se realiza después de las clarificaciones finales, unos pocos días antes del embotellamiento.

EJEMPLO 1

15 Algunas muestras de diferentes vinos, blancos y tintos, se han tratado con una serie de sustancias, añadiendo 5 g o 10 g, respectivamente, y una serie de diferentes estabilizantes por cada hectolitro de vino. Se han seleccionado vinos que tienen una alta inestabilidad con respecto a la precipitación tartárica, puesto que dichos vinos, antes del tratamiento, tienen una $\Delta\mu\text{S/cm}$ por encima de 30. Un valor de $\Delta\mu\text{S/cm}$ por debajo de 20 se considera aceptable. Como estabilizantes, se han usado ácido metatartárico (AMT), carboximetilcelulosa (CMC) y poliaspartato sódico (PAA - de acuerdo con la presente invención). Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Estabilización de algunos vinos con diferentes sustancias. Datos en $\Delta\mu\text{S/cm}$ a 30 °C

Vino	Tal cual	+ 5 g/hl de AMT	+ 10 g/hl de AMT	+ 5 g/hl de CMC	+ 10 g/hl de CMC	+ 5 g/hl de PAA	+ 10 g/hl de PAA
Trebbiano	230	19	13	51	33	20	16
Chardonnay	146	14	12	28	22	15	10
Sangiovese	68	14	10	68	33	15	14
Cabernet	115		13				15
Trebbiano	230		21 *				14 *
Verdicchio	126		135 **				12 **

* Los aditivos usados se han sometido a un tratamiento térmico 80 °C durante 3 horas.

25 ** Los aditivos usados se han sometido a un tratamiento térmico a 40 °C durante un día.

Inmediatamente se puede observar que la eficacia del poliaspartato, a dosis iguales, es al menos idéntica a la del ácido metatartárico y superior a la de la carboximetilcelulosa. Además, se observa que el poliaspartato es más estable que el ácido metatartárico. De hecho, cuando se someten a tratamiento térmico prolongado, el ácido metatartárico tiende a perder sus propiedades, mientras que el poliaspartato las mantiene, como se puede observar de las últimas dos columnas de la Tabla.

EJEMPLO 2

35 En este ejemplo se verifica a la filtrabilidad de un vino tratado de acuerdo con la presente invención sobre un vino sin tratar. El vino tratado y sin tratar se pasan a través de una membrana con una porosidad de 0,45 μm , a una presión de 2 bar (200 kPa) y a una temperatura de 20 °C. Se miden el índice de filtrabilidad ($T_2 - T_1$, véase a continuación) y el índice de filtrabilidad modificado $[(T_3 - T_1) - 2(T_2 - T_1)]$. Un vino se considera filtrable si el índice de filtrabilidad modificado es inferior a 10. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Influencia de la adición de poliaspartato sobre la filtrabilidad del vino

Volumen filtrado (ml)		Tiempo de elución para el Chardonnay no tratado (s)	Tiempo de elución para el Chardonnay tratado con 10 g/hl de PAA (s)
100		23	23
200	T1	47	48
300		73	73
400	T2	98	98
500		125	125
600	T3	153	152
Índice de filtrabilidad		4	2
Índice de filtrabilidad modificado		4	4

45 El experimento recién presentado muestra que la adición de poliaspartato no deteriora la filtrabilidad, a diferencia de lo que ocurre cuando se añade carboximetilcelulosa, que provoca - especialmente en vinos tintos - fenómenos de

inestabilidad coloidal y la posterior obstrucción de los sistemas de filtración.

EJEMPLO 3

5 Este ejemplo destaca las propiedades estabilizantes tanto hacia la precipitación tartárica como en lo relativo al color.

Se han comparado un vino blanco y un vino tinto, evaluando la posible formación de precipitados sin adiciones y con adiciones de inhibidores de la cristalización. Después de las adiciones, los vinos se han mantenido a -4 °C durante 28 días. Los resultados se presentan en la Tabla 3, en la que GA es goma arábica.

10

Tabla 3

Vino	Vino tal cual	+ 10 g/hl de PAA	+ 10 g/hl de AMT	+ 10 g/hl de GA
Chardonnay ΔμS/cm a 30 °C = 146	Presencia de cristales de tartrato	Sin precipitado	Sin precipitado	Sin precipitado
Sangiovese ΔμS/cm a 30 °C = 68	Presencia de cristales de tartrato en materia de color	Sin precipitado	Depósito de materia de color	Depósito de materia de color + tartrato-malato de calcio

15 El experimento recién descrito permite observar que, en lo que se refiere al Chardonnay, el efecto estabilizante del PAA es comparable al del AMT y la GA. En el vino tinto, el efecto estabilizante del PAA es drásticamente superior.

Sumario de los resultados de los experimentos de estabilización tartárica

20 Como se observa, el PAA, que impide que los iones - que no obstante permanecen presentes en solución - salifiquen en torno a los núcleos de precipitación hasta que alcanzan un tamaño que determine su percepción visual, permite alcanzar y mantener con el tiempo una estabilidad tartárica elevada y prácticamente completa en vinos tintos y blancos, sin dañar la filtrabilidad y el color de los vinos tratados.

25 La técnica de acuerdo con la presente invención que sustituye las prácticas ya en uso con al menos una eficacia idéntica, pero normalmente con una eficacia superior, es aplicable en cualquier tipo de situación de producción y no presenta contraindicaciones desde el punto de vista medioambiental.

30 También cabe señalar que la técnica de acuerdo con la presente invención no es de tipo sustractivo, puesto que no elimina ningún componente del vino, manteniendo su integridad inalterada. El vino se puede tratar de acuerdo con la presente invención tanto durante las etapas de procesamiento como antes del envasado final.

EJEMPLO 4

35 Un vino tinto portugués del Alentejo se ha tratado en frío con poliaspartato, sometiendo la muestra a espectrofotometría, después de la filtración, en una cubeta de 1 mm de espesor.

	Datos después del ensayo en frío			
	Ensayo	10 AMT	10 CMC	10 PAA
420 nm	4,03	3,84	3,3	3,9
520 nm	5,16	4,92	4	5,18
620 nm	1,09	1,03	0,83	1,06
IC (intensidad de la coloración)	10,28	9,79	8,13	10,13
T (sombra)	0,78	0,78	0,83	0,75
% de variación en la DO 520 nm en comparación con el ensayo		-4,65	-22,48	+0,39

40 El ensayo en frío, 72 h a -4 °C, es mucho más riguroso que el que se usa normalmente en las bodegas (24 horas a 0 °C); este ensayo se ha llevado a cabo de forma que resalte los efectos positivos del PAA en comparación con los otros coadyuvantes de estabilización tartáricos sobre balances de antocianina también en condiciones de desestabilización extrema.

45 No obstante, se entiende que la invención no se debe considerar limitada a los ejemplos particulares ilustrados previamente, que representan únicamente una de sus realizaciones ejemplares, sino que son posibles una serie de modificaciones, todas ellas dentro del alcance de la persona experta en la materia, sin apartarse del alcance de protección de la invención, como se define en la siguiente reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la estabilización de bebidas alcohólicas y sus precursores y derivados, que consiste en la adición de la composición que contiene poliglutamato y/o poliaspartato.
5
2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicha bebida alcohólica se selecciona del grupo constituido por vinos, vermut, licores, cervezas, whisky, sidra.
3. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho precursor se selecciona del grupo constituido por zumos y mostos de frutas.
10
4. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho derivado de una bebida alcohólica es el vinagre.
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicho poliglutamato y poliaspartato tienen un peso molecular promedio en número que oscila entre 1.000 y 30.000.
15
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la concentración de la composición oscila entre 1 y 100 g/hl.
- 20 7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha composición se añade después de las clarificaciones finales.