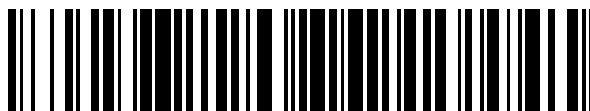


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 903**

51 Int. Cl.:

**A23L 2/74** (2006.01)

**C12G 3/08** (2006.01)

**C12H 1/07** (2006.01)

**C12H 3/04** (2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2016 PCT/IB2016/053133**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2016 WO16189508**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2016 E 16731661 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019 EP 3303543**

54 Título: **Método para la extracción de compuestos no deseados, muy débilmente ácidos, de un líquido bebible, en particular de un vino**

30 Prioridad:

**28.05.2015 PT 2015108513**

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

**26.05.2020**

73 Titular/es:

**FERREIRA CAMEIRA DOS SANTOS, PAULO JORGE (50.0%)**

**Rua Bernardo Costa nº 7, 3º Dto.**

**2775-809 Carcavelos, PT y**

**LOPES LIMA BARROS, MARIA TERESA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GERALDES FERNANDES, VÍTOR MANUEL;**

**DE BRITO ESTRELA, RUI y**

**FERREIRA CAMEIRA DOS SANTOS, PAULO**

**JORGE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 762 903 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

Método para la extracción de compuestos no deseados, muy débilmente ácidos, de un líquido bebible, en particular de un vino.

**Ámbito técnico**

5 La presente solicitud se refiere a un método eficaz para eliminar los compuestos indeseados de vinos u otras bebidas, así como al aparato de transformación correspondiente. La presente solicitud tiene por objeto ser utilizada ventajosamente en el ámbito de las bebidas alcohólicas y las bebidas no alcohólicas para eliminar uno o más compuestos ácidos muy débiles indeseados de bajo peso molecular, que pueden estar presentes en concentraciones no deseadas en una bebida. En particular, la presente solicitud está destinada a ser utilizada en el campo de la vinificación para reducir la concentración de dos pequeños compuestos ácidos muy débiles, a saber, el 4-etilfenol y el 4-etilguaicol, que confieren carácter Brett al vino, con el fin de mejorar las características organolépticas de este último. La presente solicitud de invención también tiene como objetivo reducir la concentración de compuestos ácidos muy débiles que confieren sabores extraños a aguardientes de vino o aguardientes de otros orígenes, vinos no alcohólicos y vinos desalcoholizados.

15 **Estado de la técnica**

El aroma de un vino, como se sabe, tiene un papel importante en su calidad y en su valor. El aroma del vino procede de los componentes volátiles presentes en las uvas, pero también de los componentes producidos por procesos bioquímicos en las transformaciones de la vinificación y del envejecimiento (Bayonove et al., 2000). Algunos compuestos aromáticos tienen un efecto positivo en la calidad del vino, mientras que otros, por encima de umbrales específicos, son perjudiciales para la calidad global y del aroma. Los efectos nocivos de ciertos componentes del aroma actúan de dos maneras diferentes: por el mal olor asociado a la molécula, pero también por la capacidad de la molécula de enmascarar notas agradables y positivas. Moléculas como 4-etilfenol (4-EF) y 4-etilguaicol (4-EG), pertenecen a esta última categoría y se ha descrito que huelen a cuero, sudor de caballo, hollín, tinta y guache (Gerbaux y Vincent, 2001). El deterioro del vino por las levaduras Brettanomyces/Dekkera, que sintetizan los metabolitos de mal gusto mencionados anteriormente, es causa de constante preocupación y pérdidas económicas en todo el mundo (Couto et al. 2005). El extraño patrón aromático de los vinos causado por el 4-EF y/o 4-EG, también se llama "carácter Brett".

Un estudio muy completo de vinos realizado por investigadores franceses, de diferentes productores y regiones, encontró una amplia gama de concentraciones de 4-EF y 4-EG en vinos tintos generalmente mostrando altos niveles de etilfenoles y menores niveles de sus precursores que son los vinilfenoles (Chatonnet et al. 1992). Las levaduras del género Brettanomyces/Dekkera no son las únicas capaces de sintetizar etilfenoles, pero son las únicas capaces de producir 4-EF y 4-EG en las cantidades necesarias para marcar de forma irreversible los vinos tintos (Chatonnet et al. 1992). Las levaduras del género Brettanomyces/Dekkera se activan después de la fermentación, aunque los autores anteriormente citados no saben qué factores pueden desencadenar la síntesis rápida de 4-EF. Paneles de catadores capacitados observaron una marcada disminución en la calidad aromática global, en la mayoría de las variedades de uvas para vinos cuando estaban presentes descriptores asociados al aumento de etilfenoles (Gerbaux y Vincent 2001). Por otra parte, algunos enólogos sugieren que concentraciones moderadas de los aromas de 4-EF y 4-EG, añaden complejidad a los mejores vinos. Aun así, aunque es fácil inocular un vino con levaduras Brettanomyces/Dekkera, es mucho más difícil regular los niveles de etilfenoles producidos. Estos descubrimientos sugieren que cada vino tiene un "punto ideal" del carácter Brett, que puede ser definido como la concentración ideal de 4-EF y 4-EG que, junto con las otras notas olfativas del vino, le confiere un bouquet complejo mejorado.

En un gran número de casos, las altas concentraciones de 4-EF y 4-EG en los vinos causan importantes pérdidas económicas a los productores de vino. Además, como las levaduras Brettanomyces/Dekkera se encuentran con mayor frecuencia en las cooperativas, los vinos más caros son más propensos a la contaminación. Los vinos con precios más altos se almacenan en barriles antes del embotellado, y algunos de los vinos más caros no se filtran.

Después de varios intentos para mejorar las características de los vinos dañados utilizando membranas de filtración de flujo tangencial, Smith (1994) propuso una técnica para la eliminación selectiva de compuestos de bajo peso molecular del vino, sin embargo, hay algunas desventajas en este método. Este autor propuso un proceso en "batch" diseñado para eliminar los compuestos de una solución. Según este autor, este método puede utilizarse para eliminar del vino compuestos de bajo peso molecular, a saber: acetato de etilo, acetaldehído, ácido acético, H<sub>2</sub>S, etil-mercaptano, dimetilsulfuro y CO<sub>2</sub> (Smith, 1994). Consiste en un proceso integrado que envuelve ósmosis inversa y adsorción de moléculas indeseables utilizando una resina.

Sin embargo, estos métodos que implican adsorción/absorción (resina, carbón activado, PVPP, etc.) tienen un efecto secundario grave, que es la falta de especificidad de los fenómenos de adsorción o absorción. Las desventajas del método propuesto por Smith (1994) han sido plenamente demostradas por Ugarte et al. (2005), en un estudio con

diferentes vinos tintos con altas concentraciones de 4-EF y 4-EG. Estos autores utilizaron el método propuesto por Smith (1994), que consiste en un primer paso de ósmosis inversa para obtener un concentrado de vino y un permeado de ósmosis inversa, este último que contiene los compuestos indeseables, 4-EF y 4-EG. A continuación, el permeado de ósmosis inversa se vierte en una columna rellena con un adsorbente, que era la resina Amberlite XAD-16 HP (Rohm & Haas, São Paulo, Brasil) (Bes et al., 2001), obteniéndose entonces un permeado sin los compuestos indeseables y finalmente, se procede a la reconstitución del vino mediante la mezcla del permeado "purificado" de ósmosis inversa con el concentrado de vino para reconstituir el vino original. Este procedimiento tuvo relativamente éxito en la eliminación de 4-EF y 4-EG, pero el proceso también eliminó cantidades importantes de compuestos aromáticos beneficiosos de los vinos.

La falta de especificidad del proceso propuesto por Smith (1994) fue destacada por las experiencias realizadas por Ugarte et al. (2005), porque quedó claro para esos autores que el proceso de Smith (1994) absorbe indiscriminadamente todo tipo de moléculas aromáticas presentes en el vino, independientemente de que tengan una contribución buena o mala al aroma del vino. De hecho, Ugarte et al. (2005) mostraron que el proceso no sólo redujo las concentraciones de 4-EF y 4-EG, sino que también absorbió parcialmente una serie de alcoholes C6 asociados con aromas herbáceos, "verdes" así como ácido hexanoico, octanoico y decanoico con aromas típicos. En conclusión, no todo el compuesto eliminado por el proceso de Smith (1994) era indeseable. Por ejemplo, después de tres horas de contacto con la resina, la mitad del vanilato de metilo y etilo también fue eliminado. El proceso también eliminó altas proporciones de varios otros ésteres. Sin embargo, la pérdida de acetato de isoamilo, hexanoato de etilo y octanoato, succinato de dietilo y acetato de 2-feniletilo fue mucho menos significativa en el vino tinto que en el vino blanco. Estos ésteres transmiten típicamente aromas afrutados que suelen asociarse con vinos de la variedad Chardonnay.

En conclusión, podemos decir que es crucial que las empresas vinícolas y los vinicultores tengan un método fiable y específico para eliminar los olores resultantes de la contaminación con levaduras *Brettanomyces/Dekkera*. En particular, para los vinos tintos cuyas propiedades sensoriales pueden deteriorarse gravemente por altas concentraciones de 4-EF y 4-EG, los métodos actualmente disponibles no son métodos eficaces de recuperación de vinos. Otros métodos tradicionales de eliminación que añaden adsorbentes, como carbones activados y bentonitas, directamente en el tanque de vino, seguidos de filtración, también alteran significativamente el producto. Como se demostrará a continuación, los procesos descritos en esta solicitud pueden mejorar la calidad de los vinos, aguardientes, bebidas espirituosas y vino desalcoholizado de forma más selectiva que el proceso anteriormente mencionado, descrito por Smith (1994) y estudiado por Ugarte et al., (2005). Mostraremos que es posible combinar de manera innovadora los procesos de nanofiltración y electrodiálisis para eliminar 4-EF y 4-EG, además de otros compuestos con sabor extraño, con propiedades químicas similares a las de 4-EF y 4-EG.

El proceso que combina nanofiltración (NF) con electrodiálisis (ED) se ha utilizado para eliminar compuestos ácidos indeseables de vinos y otros líquidos potables (Cameira-dos-Santos y Geraldés-Fernandes, 2013). El líquido se procesa primero por NF para producir una corriente de permeado que es posteriormente procesada por ED; todo el proceso se puede ejecutar en el modo de operación en "batch", con alimentación y sangría, semicontinuo o continuo.

Aunque este proceso pueda eliminar cualquier ácido orgánico del vino, se ha desarrollado con el objetivo principal de eliminar el ácido acético. Para acelerar la eliminación del ácido acético, el pH puede ajustarse a un valor comprendido entre 4 y 8 y, preferentemente, para un valor próximo a 5. El mismo proceso puede eliminar también el acetato de etilo después de ser convertido en ácido acético y etanol por hidrólisis alcalina. Esta reacción de hidrólisis del éster requiere un pH superior a 12 para que pueda ser completado en un tiempo factible.

A un pH de 11, por ejemplo, el tiempo de reacción para hidrolizar 80% de acetato de etilo ya es de aproximadamente 5 horas (Laidler y Chen, 1958). Descubrimos que es posible mejorar el proceso y el equipo clásico de NF/ED para eliminar otros importantes sabores desagradables de los vinos, además de los ácidos débiles o el acetato de etilo. La mejora que proponemos para el proceso clásico NF/ED aporta ventajas importantes sobre el método propuesto por Smith (1994) y Ugarte et al. (2005) en la eliminación de 4-EF y del 4-EG y, además, puede eliminar compuestos indeseados adicionales de vinos u otras bebidas.

El documento PT105008 divulga un proceso para reducir la cantidad de ácidos en bebidas como vino, incluyendo los pasos secuenciales de (i) ósmosis inversa produciendo un retentado y un permeado a temperatura ambiente, (ii) neutralización de ácidos mediante la adición de un compuesto alcalino que aumenta el pH y el nivel de conductividad del permeado (iii) electrodiálisis empleando una membrana aniónica y una catiónica, (iv) mezcla del retentado de la etapa (i) y el permeado electrodiálizado de la etapa (iii) para producir un vino con contenido reducido en compuestos ácidos. Preferiblemente, el paso (i) comprende nanofiltración (NF); la bebida es un vino que contiene alcohol o vino sin alcohol; el proceso se opera en "batch". En el ejemplo de trabajo, el pH del permeado de nanofiltración se aumenta a 6,3 por la adición de KOH. Esta tecnología difiere de la descrita en dicho documento, ya que ajusta el pH de un permeado obtenido por nanofiltración de la bebida, entre 9 y 12,5.

El documento US20140127366 A1 divulga un proceso que permite extraer compuestos ácidos no deseados de un líquido potable, en particular, de un vino por electrodiálisis. Esta tecnología difiere de este documento, ya que ajusta el pH del permeado obtenido por nanofiltración de la bebida entre 9 y 12,5. Dicho permeado se someterá entonces a electrodiálisis.

## 5 **Resumen**

La presente solicitud describe un método para eliminar los ácidos muy débiles indeseados, que incluye en particular el 4-etilfenol y el 4-etilguaicol, de una bebida, en la que la bebida se procesa primero por nanofiltración para obtener un permeado de nanofiltración bruto y un concentrado de bebida. El permeado de nanofiltración se procesa por electrodiálisis para obtener un permeado de nanofiltración purificado y, finalmente, el permeado de nanofiltración purificado se mezcla con el concentrado de la bebida para obtener la bebida tratada, comprendiendo: ajustar el pH del permeado de nanofiltración a un valor superior a 10,5 mediante la adición de una sustancia alcalina de calidad alimentaria y la electrodiálisis hasta que la conductividad a 25°C del permeado sea preferiblemente menor que 100 microsiemen/cm.

En una modalidad, el pH del permeado de nanofiltración se ajusta entre 10,5 y 12,5.

15 En otra modalidad, la adición de sustancia alcalina de calidad alimentaria al permeado de nanofiltración se realiza manteniendo constante el pH del permeado de nanofiltración durante el tiempo suficiente para eliminar los ácidos muy débiles indeseados.

En una modalidad adicional, la adición de sustancia alcalina de calidad alimentaria al permeado de nanofiltración se realiza poco antes de que el permeado entre en el apilamiento de electrodiálisis, para mantener el permeado de nanofiltración en condiciones alcalinas más suaves.

En una modalidad, el proceso de electrodiálisis tiene dos etapas, donde en la primera fase de la electrodiálisis se recuperan ácidos orgánicos y otros iones del permeado de nanofiltración no tratado y se transfieren al permeado de nanofiltración purificado producido en la segunda etapa, y circulando en el compartimiento del concentrado de la primera electrodiálisis; en el que la segunda etapa de electrodiálisis se opera de acuerdo con el pH definido anteriormente.

En otra modalidad, el ajuste del pH del permeado se realiza mediante electrodiálisis bipolar aniónica, sin adición de ninguna sustancia o aditivo al permeado.

En una modalidad, la bebida es vino.

En otra modalidad, la bebida es vino desalcoholizado.

30 En una modalidad adicional, el método se realiza en el modo "batch" utilizando un tanque de alimentación de bebidas; el aparato de nanofiltración recibe la bebida de la región intermedia del depósito de bebidas y la bebida concentrada se recircula al fondo del tanque de bebidas; el permeado purificado procesado por electrodiálisis se recircula a la parte superior del tanque de alimentación de bebidas utilizando un difusor 170 para reducir la velocidad de descarga y la turbulencia del permeado de nanofiltración purificado, para impedir la mezcla del permeado de nanofiltración purificado con la bebida concentrada en el tanque de alimentación.

## **Descripción general**

Descubrimos que, si el pH del permeado de NF es mayor que 9, el mismo proceso que combina la nanofiltración y la electrodiálisis para eliminar la acidez volátil del vino (Cameira dos Santos y Gerales-Fernandes, 2013), también puede eliminar 4-EF y 4-EG, utilizando una membrana de nanofiltración que permita la permeabilidad de 4-EF y 4-EG. Los primeros experimentos, en modo de operación en "batch", con vino tinto, con volúmenes entre 500 L y 1000 L, mostraron que una membrana de nanofiltración con un "cut-off" nominal entre 150 y 300 g/mol produjo un permeado con olor a Brett. Cuando aumentamos el pH del permeado a 12 +/- 0,2, el olor a Brett desapareció después de reducir la conductividad a 25°C, a un valor inferior a 100 microsiemens/cm por electrodiálisis. Mezclando el permeado purificado con el vino concentrado, se obtuvo un vino tratado que tenía sustancialmente menos olor a Brett. Experimentos adicionales demostraron que el proceso funcionó también con membranas de nanofiltración con un "cut-off" nominal entre 100 y 150.

A través de otros experimentos, pudimos observar que las propiedades organolépticas del vino podrían ser mejoradas ajustando el pH del permeado en el rango entre 9 y 11, que son condiciones alcalinas suaves que tienden a preservar los demás compuestos aromáticos. Sin embargo, para eliminar el aroma de Brett, era necesario mantener las condiciones alcalinas suaves durante algún tiempo, porque el pH del permeado de NF tendía a disminuir rápidamente durante el proceso de ED.

Más tarde, confirmamos que un buen modo de operación para eliminar el aroma de Brett era ajustar el pH del permeado hasta 12, inmediatamente antes de la electrodiálisis. A medida que el pH del permeado de NF que es procesado por ED disminuye sustancialmente, desde la entrada hasta la salida del apilamiento ED, el pH en el tanque de alimentación está siempre en condiciones alcalinas suaves que son menos agresivas para los compuestos aromáticos. Por lo tanto, preferentemente, el pH del permeado debe ajustarse inmediatamente antes de la electrodiálisis, para garantizar que el permeado de NF esté siempre en condiciones alcalinas suaves la mayor parte del tiempo, en el tanque que contiene el permeado de NF. Aquí, este proceso mejorado de NF/ED se llama: proceso NF/ED alcalino suave. Una faceta negativa del proceso ED es que también elimina ácidos orgánicos, que son componentes importantes del vino. Con membranas NF con un "cut-off" entre 100 y 300, o superior, siempre existe una fracción sustancial de ácidos naturales del vino en el permeado, que se pierden durante el proceso ED. Descubrimos que estos ácidos pueden ser añadidos de nuevo al vino si la electrodiálisis se realiza con dos pasos en serie. La primera etapa quita los ácidos y los transfiere al flujo que fluye en el lado del concentrado del apilamiento ED; este flujo es el permeado purificado que viene de vuelta de la segunda etapa ED. La segunda etapa procesa el permeado NF que viene de la primera etapa ED, después de ajustar el pH para condiciones alcalinas suaves. Usando dos etapas ED, el permeado tratado de la segunda etapa se utiliza entonces como la solución que recibe los ácidos en la primera etapa, como se mencionó anteriormente. Introduciendo una segunda etapa ED es facilitada la recuperación de los compuestos ácidos que queremos mantener en el vino. Siendo así, este proceso NF/ED mejoró el proceso con dos etapas ED, siendo entonces llamado: proceso NF/ED alcalino suave con dos etapas ED.

También hemos confirmado, a través de un conjunto diferente de experiencias, que el proceso NF/ED alcalino suave mejora las propiedades organolépticas del vino desalcoholizado cuando éste posee sabores vegetales. Todavía no sabemos qué compuestos están involucrados en este tipo de sabores desagradables, pero podemos adivinar que estos compuestos deben tener propiedades químicas similares a 4-EF y 4-EG, con un pKa también entre 9 y 12. Los compuestos 4-EF y 4-EG tienen un pKa alrededor de 10 y se ionizan en condiciones alcalinas suaves, lo que facilita su eliminación por el proceso ED. En condiciones alcalinas suaves y si el proceso ED funciona el tiempo suficiente, el proceso ED es realmente capaz de eliminar 4-EF y 4-EG, a pesar del hecho de que las concentraciones típicas de estos dos compuestos son muy bajas, del orden de un microgramo por litro.

Los compuestos todavía desconocidos que existen en el vino desalcoholizado pueden contener probablemente compuestos volátiles sulfurados, con un pKa entre 9 y 12, tales como los que se mencionan en la literatura como existentes en el vino (Shaw et al., 1980; Anness e Bamford, 1982; De Mora et al., 1986; Etievant, 1991; Jensen et al., 2002; Segurel et al., 2004).

Por analogía, parece plausible también que la ED en condiciones alcalinas suaves retire ácidos débiles con bajo peso molecular que causan malos aromas y sabores al vino. Por ejemplo, el proceso ED alcalino suave debe ser capaz también de eliminar 4-vinilfenol, que tiene un pKa de 9,56, y 4-vinilguaicol, que tiene un pKa de 10,03, que confieren sabores fenólicos al vino en concentraciones del orden de 1 mg/L.

También hemos descubierto que una sola operación unitaria de electrodiálisis, funcionando en condiciones alcalinas suaves puede mejorar las propiedades organolépticas de un aguardiente de lías de vino o de un aguardiente de vino. Aquí llamamos "aguardiente de lías de vino" a una bebida alcohólica producida por destilación de lías de vino. A menudo, la calidad de las lías de vino es tan mala que el aguardiente de lías de vino viene con una importante concentración de aromas y sabores desagradables, con subsiguientes pérdidas de calidad y valor económico.

Para tratar aguardientes de lías de vino o aguardientes de vino, no es necesario utilizar la nanofiltración, porque la mayoría de los compuestos contenidos en estas bebidas son de bajo peso molecular y casi ningún compuesto sería retenido por la membrana NF. Estas bebidas, puras o diluidas, son procesadas únicamente por ED en condiciones alcalinas suaves, siguiendo los mismos procedimientos descritos anteriormente. Aquí, este proceso ED se llama: proceso ED alcalino suave. En estos ensayos sólo hemos podido identificar algunos compuestos que se eliminan del aguardiente de lías de vino y del aguardiente de vino, pero la prueba cualitativa reveló que las propiedades organolépticas de las bebidas tratadas fueron sustancialmente mejoradas por este método y, por consiguiente, el valor económico de estas bebidas aumentó después del tratamiento. Los compuestos que hemos identificado formalmente en este trabajo, que contribuyen a las notas de aroma perjudiciales en el aguardiente de lías de vino, y cuya concentración fue reducida por ED en condiciones alcalinas suaves fueron: acetato de etilo (reducción del 31,0%), 1-octen-3-ol (reducción del 21,6%), 2,4,6-tricloroanisol (reducción del 26,1%), 4-etilfenol (reducción del 100%), 4-etilguaicol (reducción del 100%) y estireno (reducción del 20,8%). Obviamente, es evidente que la mejora organoléptica del aguardiente de lías de vino se debió a la reducción de la concentración de muchas otras moléculas de mal aroma, pero, en este estudio, conseguimos identificar las citadas anteriormente, que también se mencionan en el ejemplo 4.

El proceso integrado de NF/ED alcalino suave con una o dos etapas de ED, puede ser considerado, para facilitar el razonamiento, como una "caja negra", pudiendo ser operado, en una modalidad preferida, con vino contenido en un solo tanque de vino, en modo "batch". En esta modalidad, el vino es recogido en una posición intermedia del tanque de vino y alimentado al equipo de NF. El concentrado de vino que viene de fuera del equipo NF se recicla de regreso al tanque de vino, siendo descargado en el fondo de este tanque de vino. El permeado de NF purificado que sale del

proceso NF/ED alcalino suave se descarga en la parte superior del tanque de vino. En el extremo de salida del tubo de retorno del permeado de NF purificado, se colocará un difusor para minimizar la velocidad de descarga y la turbulencia, creando así condiciones hidrodinámicas que minimizan la mezcla del permeado de NF con el vino concentrado existente en el fondo del tanque. Si el volumen del tanque es suficientemente grande, normalmente volúmenes superiores a 1000 L, el permeado de NF purificado que recircula en el tanque de vino no se mezcla mucho con el vino concentrado en estas condiciones. De hecho, la turbulencia causada por el flujo de retorno del vino concentrado se limita al fondo del tanque de vino y el permeado flota en la cima, porque su densidad es menor que la del vino concentrado. Este modo de operación en "batch" del proceso NF/ED alcalino suave integrado, requiere menos intervención del operador, porque el permeado purificado puede ser almacenado en el tanque de vino y no hay necesidad de utilizar un tanque de permeado adicional. Al mismo tiempo, la operación es más eficiente, porque no hay dilución sustancial de los compuestos con sabor extraño en el vino concentrado. En estas condiciones, la concentración de los compuestos que huelen raro en el vino concentrado se mantiene en niveles elevados durante el tratamiento y el proceso NF/ED es más rápido.

**Breve descripción de los dibujos**

Sin intención de limitar la divulgación de este documento, esta aplicación presenta en anexo dibujos e ilustraciones de modalidades para una comprensión más fácil. Es importante señalar que las diversas características de los dibujos no están en escala. Por el contrario, las dimensiones de los diversos recursos se amplían arbitrariamente o se reducen para mayor claridad. En los dibujos se incluyen las siguientes figuras:

FIG. 1 ilustra una sección transversal frontal de una primera modalidad del difusor de vino o bebida 170.

FIG. 2 ilustra una sección transversal frontal de una segunda modalidad del difusor de vino o bebida 170.

**Descripción Detallada**

Para mayor claridad, todos los procesos NF/ED descritos aquí se llevan a cabo en modo "batch", en secuencia, ejecutando sólo una operación a la vez, excepto cuando se dice explícitamente lo contrario. Las diferentes soluciones líquidas procesadas en una operación se procesan en la operación siguiente, hasta que el vino final tratado se reconstituya. Sin embargo, como saben los especialistas en la materia, los mismos procesos pueden operar en continuo, con alimentación y sangría o semicontinuo también para aumentar la eficiencia general del proceso.

Esta solicitud se dirige principalmente a una mejora del proceso clásico de NF/ED (Cameira-dos-Santos y Geraldés-Fernandes, 2013), que permite eliminar cantidades indeseadas de 4-EF y 4-EG de las bebidas y, en particular del vino. El vino bruto se procesa primero por NF para obtener un permeado de NF y un vino concentrado, utilizando membranas NF con un "cut-off" entre 100 y 1000 g/mol, pero preferentemente entre 100 y 300 g/mol, y con presiones transmembranares entre 10 bar y 100 bar, pero preferentemente entre 20 y 60 bar. La nanofiltración funciona hasta que se alcanza una cierta tasa de recuperación (NFRR), definiéndose esta última como la relación entre el volumen de permeado de NF producido por el volumen inicial de materia prima vino, siendo una variable importante del proceso. Como la eliminación de 4-EF y 4-EG es proporcional a NFRR, este parámetro debe ser definido de acuerdo con la fracción deseada del 4-EF y 4-EG que el operador desea eliminar. Si la concentración de 4-EF y 4-EG es muy alta, puede ser necesario realizar diáfiltración, añadiendo al vino, en la última concentración, parte del permeado de NF purificado por ED. Con un vino de fuerte carácter Brett, el NFRR es típicamente superior al 50% y uno o dos ciclos de diáfiltración deben realizarse con el concentrado de vino. El NFRR puede alcanzar más del 80% si el vino o la bebida causan obstrucción severa de la membrana. Durante el proceso de NF, el vino puede enfriarse para preservar mejor los aromas.

El permeado de NF, que contiene 4-EF y 4-EG, se procesa posteriormente mediante electrodiálisis en una solución alcalina en condiciones definidas, es decir, el pH debe ajustarse preferentemente a un valor comprendido entre 9 y 12, utilizando una sustancia alcalina de calidad alimentaria, como hidróxido de potasio o de sodio, o utilizando electrodiálisis bipolar. La temperatura de funcionamiento se puede ajustar a la gama entre 0°C y la temperatura máxima soportada por las membranas ED, que es típicamente alrededor de 40°C. Durante el proceso de electrodiálisis, el pH del permeado de NF se mantiene en condiciones alcalinas hasta que la concentración de 4-EF y 4-EG disminuye a niveles aceptables. En el lado del concentrado del apilamiento ED circula una solución con volumen suficiente para recibir las sustancias removidas del permeado de NF. Esta salmuera de ED concentrada puede ser acidificada para evitar la precipitación de sales insolubles, como el carbonato de calcio o el bitartrato de potasio.

Junto con la adición de sustancia alcalina, una sal de calidad alimentaria también puede añadirse al permeado de NF para mantener la conductividad a 25°C del permeado de NF por encima de 100 microsiemen/cm, para minimizar la disipación de calor en el apilamiento de membranas ED. La adición de la sustancia alcalina debe hacerse preferentemente inmediatamente antes del apilamiento ED manteniendo todo el volumen de permeado NF en

condiciones alcalinas más suaves. Este modo de operación es particularmente importante si el pH máximo del permeado NF dentro del apilamiento de membranas ED es 12 +/- 0,5. Normalmente, más del 80% del 4-EF y del 4-EG serán removidos del permeado, si la ED es operada durante tiempo suficiente. En la última etapa del proceso ED en "batch", el exceso de sustancia alcalina debe ser eliminado del permeado de NF después de finalizar la adición de sustancia alcalina o sal. Normalmente, la conductividad final a 25°C del permeado de NF debe ser menor que 100 microsiemen/cm y, preferentemente, cerca de 50 microsiemen/cm. El tiempo de ejecución de la electrodiálisis con un potencial eléctrico de 1,5 voltios/célula, utilizando un apilamiento ED típico con membranas homogéneas de baja resistencia, debe estar, típicamente, en la gama entre 0,5 y 10 minutos veces el número de litros de bebida tratado dividido por el área efectiva de pares de membrana ED. Por ejemplo, con 30 m<sup>2</sup> de pares de membranas ED, el tiempo necesario para tratar 1000 L de permeado es entre 16 y 333 min, dependiendo del tipo de vino tratado. En otra modalidad, el mismo proceso alcalino suave NF/ED descrito en el último párrafo también puede utilizarse para eliminar compuestos ácidos muy débiles de bajo peso molecular que confieren sabores fenólicos o vegetales al vino u otras bebidas.

Según otra modalidad, el proceso NF/ED alcalino suave, o incluso el proceso NF/ED clásico, se realizan con dos etapas de electrodiálisis. El permeado de NF bruto se procesa primero mediante un apilamiento ED para transferir los compuestos ionizados a un permeado de NF ya purificado que circula en el compartimiento del concentrado. En este modo de operación, es necesario un circuito independiente de solución de limpieza del electrodo, por razones obvias. Con esta primera etapa de ED, se transfieren iones inorgánicos y ácidos orgánicos ionizados de vuelta al permeado de NF ya purificado por la corriente. La primera etapa ED se opera con las condiciones de funcionamiento típicas de ED recomendadas para un apilamiento ED. La NF bruta permea, para el caso particular de vino, siendo procesado, preferentemente, hasta que la conductividad a 25°C sea inferior a 200 microsiemen/cm. La segunda etapa ED se opera de la misma manera que el proceso ED alcalino suave. La segunda etapa del ED procesa el permeado de NF que fue tratado en la primera etapa de ED. Después de esta etapa, el permeado NF purificado es entonces utilizado en la primera etapa ED para que circule en el lado del concentrado del primer apilamiento ED. El permeado de NF purificado y enriquecido con ácidos orgánicos recuperados y iones inorgánicos son entonces añadidos de nuevo al vino concentrado.

Como se describe anteriormente, la operación en "batch" del proceso NF/ED alcalino suave integrado, considerado una caja negra, puede simplificarse devolviendo el permeado de NF purificado a la parte superior del tanque de vino. Para minimizar la mezcla del permeado purificado de NF con el vino concentrado, se colocará un difusor en el punto de descarga del tubo de permeado purificado de NF para el vino concentrado. Dos modalidades diferentes del difusor 170 de descarga de permeado purificado de NF están representadas en las Fig. 1 y 2. En la modalidad Fig. 1, el permeado purificado de NF entra a través del tubo 502 y alcanza la cámara de expansión 503. Desde esta cámara, el permeado purificado de NF se descarga a baja velocidad y baja turbulencia a través de la perforación de la placa 504. Para mantener el difusor de permeado purificado de NF por encima de la superficie del vino concentrado en el tanque 100, una pieza flotante, denominada parte 514, se coloca debajo de la cámara de expansión 503, para garantizar una baja densidad. En la otra modalidad de difusor de permeado purificado de NF de Fig. 2, el permeado purificado de NF se descarga en el tanque a través de una pared esférica perforada 504, y la pieza flotante, denominada parte 514, se coloca sobre esa barrera. En lugar de una pared perforada, se pueden utilizar otros materiales permeables, como un tejido conveniente o una malla rígida.

En otra modalidad, el proceso aislado de ED en condiciones alcalinas suaves puede mejorar las propiedades organolépticas de un aguardiente de vino o de aguardiente de lías de vino. Las condiciones de operación son las mismas utilizadas en la etapa ED del modo alcalino suave utilizando el proceso NF/ED con una sola etapa ED. Algunos de los principios detrás de la presente divulgación se ilustran en los ejemplos descritos más adelante. Los equipos y materiales utilizados en estos experimentos fueron los siguientes: el equipo de nanofiltración consistía en un tanque con un volumen de 180 L, una bomba de desplazamiento positivo con un caudal máximo de 8000 L/h y 7 membranas. Los "housings" de nanofiltración se montan en serie, conteniendo un número máximo de 7 módulos enrollados en espiral, de calidad alimentaria de 9,65 cm (3,8 polegadas) de diámetro y canales de alimentación con 0,79 mm de espesor, teniendo cada módulo con una superficie de membrana de 8 m<sup>2</sup>. La membrana de la unidad de nanofiltración tenía un volumen de retención de 90 L y un intercambiador de calor antes de las cajas de filtración por membrana, pudiendo ser conectado a una fuente de agua de refrigeración. El equipo ED fue subcontratado a la empresa Emestab, Lda, Lisboa, Portugal y fue fabricado por Eurodia SA, Pertuis, Francia. El equipo ED poseía dos apilamientos ED, modelo SV-10, que tenían un área efectiva total de 30 m<sup>2</sup> de pares de membranas homogéneas de intercambio iónico. El equipo ED tenía un tanque de alimentación y un tanque de salmuera, y el volumen de permeado retenido en los apilamientos y en esos dos tanques era de aproximadamente 150 L. Los circuitos de la salmuera y del electrodo fueron conectados a un tanque con un volumen de aproximadamente 50 L, con un caudal de agua de reposición de 1200 l/h. El agua fue acidificada con ácido nítrico para evitar la precipitación de sales insolubles en el concentrado. El permeado de NF almacenado en un tanque de permeado fue alimentado por el tanque de alimentación ED con un caudal de 2500 l/h. El permeado de NF fluyó en un solo paso por los apilamientos ED, con un caudal de 2500 l/h. Del tanque de diluato, el permeado NF ha vuelto al tanque de permeado. La ED fue realizada siempre con 1,3 Volt por par de membrana, a 27°C +/- 5°C. El pH del permeado de NF se ha ajustado con KOH de calidad alimentaria. Las membranas ED y NF se limpiaron después de los ensayos de acuerdo con los protocolos recomendados por los fabricantes de membranas.

**Ejemplo 1**

Este ejemplo sirve para demostrar que el proceso NF/ED alcalino suave, con el pH del permeado de NF ajustado hasta 12, elimina 4-EF y 4-EG del vino tinto. Se utilizó un volumen de vino tinto de 900 L con sabor a Brett. La nanofiltración se realizó con siete elementos de membrana NFS, suministrados por Synder Filtration, Vacaville, EE. UU., con 9,65 cm (3,8 polegadas) de diámetro y canales de alimentación con 0,79 mm de espesor. Esta membrana de nanofiltración posee un "cut-off" nominal entre 100 y 250 g/mol y un rechazo nominal de NaC1 entre 50 y 55%. La nanofiltración del vino se realizó a presión transmembrana promedio de 40 bar durante una hora. La temperatura del vino aumentó de 12°C a 18°C durante la prueba. Se obtuvo un volumen de 770 L de permeado de NF, correspondiente a una NFRR del 85%.

El pH del permeado de NF se ajustó posteriormente a 12,0 con adición de hidróxido de potasio de calidad alimentaria. Este permeado de NF fue entonces procesado por ED durante dos horas hasta que la conductividad final a 25°C del permeado de NF haya disminuido a 75 microsiemen/cm y el pH haya disminuido a 4,5. La densidad de corriente eléctrica disminuyó de 12A al inicio del proceso a 2A al final, debido a la reducción de la conductividad del permeado de NF. Al final, el permeado de NF purificado se mezcló con el vino concentrado para obtener el vino tratado final.

El análisis de algunos parámetros químicos de las muestras de vino antes y después del tratamiento se presenta en la Tabla 1. La concentración de 4-EF y 4-EG disminuyó sustancialmente después del tratamiento, pero la reducción fue mayor para el 4-EF. Este resultado puede explicarse por el hecho de que el 4-EF, con un peso molecular (MW) de 122 g/mol es menor que el 4-EG, que tiene un MW de 152 g/mol. El 4-EF, siendo menor, penetra más fácilmente a través de la membrana NF y, al final, se elimina una mayor cantidad de 4-EF por la electrodiálisis que 4-EG.

Como se esperaba, un otro resultado positivo del tratamiento es que reduce fuertemente la acidez volátil del vino. La desventaja del tratamiento es que la acidez fija del vino también se reduce. Esta desventaja puede atenuarse por dos métodos. El método más simple consiste en la adición de ácido tartárico exógeno u otros ácidos orgánicos al vino reconstituido para compensar los ácidos orgánicos que se perdieron en el proceso de ED.

Esta adición de ácidos orgánicos exógenos al vino, dentro de algunos límites, está permitida en la mayoría de los países de la UE como práctica enológica autorizada. Probamos este método de compensación, utilizando ácido tartárico, con impacto beneficioso en las propiedades organolépticas del vino tratado. Un método más elaborado para mitigar el problema de la reducción de la acidez fija es la introducción de una segunda etapa ED que recupera los ácidos y otros iones del primer permeado NF, según el método descrito en la descripción detallada. No probamos este último método directamente, pero pudimos confirmar en una prueba posterior que la ED del permeado de NF bruto redujo la conductividad del permeado NF sin quitar el sabor de Brett. Este resultado, por lo tanto, demuestra que ED puede recuperar selectivamente los ácidos orgánicos y otros iones del vino que están en el permeado bruto de NF, si el pH del permeado bruto de NF no aumenta (es decir, si el pH del permeado bruto de NF es similar al pH del vino).

Tabla 1 - Composición del vino tinto antes y después del tratamiento, donde se utilizó una NFRR del 85% y el pH del permeado de NF se ajustó a 12,0 como se describe en el Ejemplo 1.

Parámetro	Unidad	Vino no tratado	Vino tratado	% de reducción
4-etil fenol	(µg/L)	3335	787	-76,4%
4-etil guaiacol	(µg/L)	548	145	-73,5%
Acidez Fija	(g de ácido tartárico/L)	4,87	2,51	-48,5%



Acidez Volátil	(g de ácido acético/L)	1,00	0,24	-76,0%
Etanol	(% vol/vol)	12,3	11,0	-10,6%
SO <sub>2</sub> Total	(mg/L)	131	103	-21,4%

5 Las concentraciones de etanol y SO<sub>2</sub> total disminuyeron ligeramente después del tratamiento. La pérdida de etanol fue causada por un efecto de dilución resultante del método utilizado para eliminar el vino concentrado del equipo de NF. Una cierta cantidad de agua del grifo fue bombeada a través del equipo NF para desplazar el volumen de vino concentrado retenido allí, y ocurrió alguna mezcla entre el vino y el agua del grifo. En experimentos posteriores, usamos nitrógeno para desplazar el vino concentrado y la concentración de etanol durante el tratamiento disminuyó menos de 0,3% vol./vol.

10 La reducción del SO<sub>2</sub> total fue causada también por el efecto de mezcla del agua del grifo, pero probablemente también por el contacto del vino con el aire durante el tratamiento. Usamos nitrógeno para hacer inerte la atmósfera de los tanques, pero debido al bajo volumen de vino tratado, fue inevitable alguna exposición del vino al aire, al principio y al final del proceso NF/ED.

### Ejemplo 2

15 Este ejemplo sirve para demostrar que el proceso NF/ED alcalino suave, con el pH del permeado de NF mantenido a 11 durante el proceso ED, elimina 4-EF y 4-EG del vino tinto. En este ensayo se utilizó un volumen de 700 L de vino tinto con sabor a Brett. La nanofiltración se realizó utilizando sólo dos elementos de membrana NFX, suministrados por Synder Filtration, Vacaville, EE. UU., con 3,8" de diámetro y canales de alimentación con 0,79 mm de espesor. Esta membrana de nanofiltración posee un "cut-off" nominal entre 150 y 300 g/mol y rechazo nominal de NaCl del 40%. La nanofiltración del vino se realizó con una presión transmembrana media de 40 bar durante 2,5 horas. La temperatura del vino aumentó de 11°C a 22°C durante el ensayo. Se obtuvo un volumen de permeado de NF de 470 L, correspondiente a una NFRR del 67%. La ED del permeado de NF se realizó primero durante 2 horas con adición continua de hidróxido de potasio para mantener el pH a 11,0 +/- 0,5.

25 En la última parte del proceso ED, durante 30 minutos, la adición de hidróxido de potasio se interrumpió y la ED continuó, hasta que la conductividad a 25°C del permeado de NF alcanzó 75 microsiemen/cm. Al final, el permeado purificado se mezcló con el concentrado de vino para obtener el vino tratado final. El análisis químico de las muestras de vino antes y después del tratamiento se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2 - Composición del vino tinto antes y después del tratamiento, con una NFRR del 67% y el pH del permeado de NF ajustado a 11,0 como se describe en el Ejemplo 2.

Parámetro	Unidad	Vino no tratado	Vino tratado	% de reducción
4-etil fenol	(µg/L)	1229	616	-49,8%
4-etil guaiacol	(µg/L)	274	188	-31,0%

Acidez fija	(g tartaric acid/L)	4,99	3,21	-35,6%
Acidez Volátil	(g acetic acid/L)	0,57	0,14	-75,4%
Etanol	(% vol/vol)	13,5	11,5	-14,8%
SO <sub>2</sub> Total	(mg/L)	80	60	-25,0%

### **Ejemplo 3**

5 Este ejemplo sirve para demostrar que el proceso NF/ED alcalino suave, con el pH de NF mantenido en 11 durante el proceso ED, mejora las propiedades organolépticas del vino desalcoholizado. Se utilizó un volumen de 1.000 litros de vino blanco desalcoholizado. Este vino blanco sin alcohol se ha obtenido mediante destilación al vacío de vino blanco, utilizando una destilación en columna por "spinning cone". Este vino desalcoholizado tenía sabores vegetales que se asemejan a patatas cocidas o repollo cocido.

10 La nanofiltración del vino blanco desalcoholizado se realizó utilizando siete elementos de membrana NFS, suministrados por Synder Filtration, Vacaville, EE. UU., que ya se han descrito en el Ejemplo 1. La nanofiltración del vino blanco desalcoholizado se realizó inicialmente a una presión transmembrana media de 20 bar y aumentó durante el ensayo hasta llegar a 30 bar al final del ensayo para mantener el caudal de permeado constante. La temperatura del vino aumentó de 10°C a 20°C durante el ensayo. Se obtuvo un volumen de permeado de NF de 900 L después de una hora de funcionamiento. Este volumen corresponde a una NFRR del 90%.

15 La ED del permeado de NF se realizó primero durante 45 min con adición continua de hidróxido de potasio para mantener el pH en  $11,0 \pm 0,5$ . En la última parte del proceso ED, durante 15 minutos, la adición de hidróxido de potasio paró y la ED continuó hasta que la conductividad del permeado de NF a 25°C alcance 75 microsiemen/cm. Al final, el permeado purificado se mezcló con el concentrado de vino blanco desalcoholizado para obtener el vino blanco desalcoholizado final tratado.

20 Se tomaron muestras del vino desalcoholizado antes y después del proceso NF-ED descrito anteriormente y se enviaron para su análisis para determinar la concentración de disulfuro de carbono, metilmercaptano, etilmercaptano, disulfuro de etilmetil, sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, trisulfuro de dimetilo, benzotiazol y butil ditetil disulfuro. Estos compuestos diana han sido seleccionados porque los sabores vegetales observados se asocian típicamente con algunos de estos compuestos. Sin embargo, el análisis mostró que ninguno de estos compuestos estaba presente en las dos muestras en concentraciones superiores a 1 mg/L. A pesar de la ausencia de estos compuestos en el vino, una evaluación cualitativa por degustación de los vinos sin alcohol, por un panel de degustación que integra tres catadores entrenados y otras tres personas, reveló que las propiedades organolépticas del vino tratado desalcoholizado habían mejorado, y que los sabores vegetales originales, que recordaban patatas cocidas o repollo cocido, habían desaparecido.

30 A excepción del hecho de que el olor de la patata cocida y el olor a repollo han desaparecido, el panel de degustación mencionado anteriormente observó que las restantes propiedades organolépticas del vino quedaron prácticamente inalteradas después del tratamiento. Por lo tanto, podemos concluir que el proceso NF/ED alcalino suave ha eliminado todos los compuestos químicos responsables de los sabores extraños.

### **Ejemplo 4**

35 Este ejemplo sirve para demostrar que el proceso ED solo, en condiciones alcalinas ligeras, mejora las propiedades organolépticas del aguardiente diluido de lías de vino. Tres ensayos, denominados A, B y C, se realizaron con aguardiente diluido de lías de vino, con una concentración alcohólica del 25% (v/v). El aguardiente de lías de vino en bruto tiene una concentración de etanol del 77% (v/v) y se ha diluido al 25% (v/v) por razones de seguridad. Para

estos ensayos se seleccionó un lote de aguardiente de lías de vino con sabores extraños particularmente fuertes. Realizamos tres ensayos con los parámetros descritos en la Tabla 3.

5 La calidad de las distintas muestras de aguardiente diluido de lías de vino ha sido evaluada por un panel de cata constituido por las ocho personas mencionadas anteriormente. Todos los miembros de este panel fueron unánimes en la clasificación de la calidad de las diferentes muestras. La mejora más notable de las propiedades organolépticas del aguardiente de lías de vino se obtuvo con las condiciones de funcionamiento del ensayo B.

10 En el ensayo B, el pH del aguardiente diluido de lías de vino se mantuvo a  $\text{pH}=11 \pm 0,5$  en el tanque de alimentación del equipo de ED mediante la adición manual continua de la solución concentrada de KOH durante 20 min. Después de ese tiempo, la adición de KOH se interrumpió y, en el plazo de 10 min, la conductividad a 25°C disminuyó a 75 microsiemen/cm.

Tabla 3 – Evaluación de la calidad del aguardiente de lías de vino a través de degustación, para diferentes condiciones operativas en tres ensayos diferentes.

Código del ensayo	Volumen (L)	pH	Tiempo de tratamiento (minutos)	Tiempo do ensayo x área de ED /volumen (minutos x m <sup>2</sup> /L)	Evaluación organoléptica
A	150 <sup>d</sup>	12 <sup>a</sup>	30	6,0	Muy bueno
B	150 <sup>d</sup>	11 <sup>b</sup>	30	6,0	Excelente
C	2500	11 <sup>c</sup>	180	2,2	Bueno

<sup>a</sup>El pH del aguardiente diluido de lías de vino se ajustó inicialmente al 12 y después disminuyó con el tiempo de ejecución de la electrodiálisis.

<sup>b</sup>El pH del aguardiente diluido de lías de vino se mantuvo en 11 durante 20 minutos después de haber disminuido con el tiempo de electrodiálisis.

<sup>c</sup>El pH del aguardiente diluido de lías de vino se ajustó hasta 11 y después disminuido con el tiempo de electrodiálisis.

<sup>d</sup>En este caso, todo el volumen de aguardiente diluido de lías de vino estaba dentro del equipo ED y recirculaba entre el tanque de alimentación y los tanques de disolvente de diluato.

15 Los resultados del ensayo de aumento del pH inicial del aguardiente diluido de lías de vino a  $\text{pH} = 12$ , en el ensayo A, mediante evaluación organoléptica por degustación son los siguientes: el aguardiente de lías de vino tratado en el ensayo A tuvo una evaluación peor que la tratada en el ensayo B. Este resultado sugiere que algunos compuestos aromáticos se degradaron a  $\text{pH} = 12$ .

20 La prueba C de la Tabla 3 muestra la mejora menos evidente de la calidad del aguardiente diluido de lías de vino. Una de las razones de este mal rendimiento fue el bajo valor del parámetro definido por el tiempo de ejecución x área de membrana ED/volumen, alcanzado en el ensayo C. Esto significa que el tiempo de ejecución por unidad de volumen tratado de aguardiente diluido de lías de vino era muy bajo. El tratamiento dio buenos resultados sólo cuando el tiempo de ejecución x área de la membrana ED/volumen alcanzado en el ensayo fue muy superior a 2,2. Al mismo tiempo, los resultados muestran que, en la modalidad preferida, es aconsejable mantener el pH de la solución tratada en condiciones alcalinas suaves la mayor parte del tiempo mediante la adición continua de una sustancia alcalina, como se ha hecho en el ensayo B.

25

5 El análisis de algunos compuestos químicos en las muestras de aguardiente diluido de lías de vino antes y después del proceso ED alcalino suave se muestra en la Tabla 4. Estos compuestos fueron seleccionados porque están involucrados en sabores desconocidos. Como se esperaba, tanto el 4-EF como el 4-EG se retiraron de los aguardientes diluidos de lías de vino. Una parte del acetato de etilo fue eliminado por ser parcialmente hidrolizado a pH 11 (para producir ácido acético y etanol), y el ácido acético ácido también fue eliminado, como era de esperar, por el proceso ED. El proceso ED alcalino suave también fue capaz de eliminar cantidades sustanciales de 1-octen-3-ol, 2,4,6-tricloroanisole y estireno en las condiciones de funcionamiento del ensayo B.

10 Este resultado es sorprendente, ya que estos compuestos son neutros y también neutros en condiciones de pH moderado. La mejora organoléptica del aguardiente diluido de lías de vino se explica por estos resultados, en particular por la eliminación de las moléculas que figuran en la tabla 4.

Tabla 4 - Composición del aguardiente diluido de lías de vino (DWLS) antes y después del ensayo B de la Tabla 3.

Parámetro	Unidad	DWLS no tratado	DWLS tratado	% de reducción
acetato de etilo	(mg/L)	432	298	-31,0%
1-octen-3-ol	(µg/L)	51	40	-21,6%
2,4,6- tricloroanisole	(ng/L)	4,6	3,4	-26,1%
4-etil-fenol	(µg/L)	493	n.d.	-100%
4-etil- guaiacol	(µg/L)	19	n.d.	-100%
estireno	(µg/L)	4,8	3,8	-20,8%
n.d. = por debajo del límite de detección				

### Referencias

- Anness B. J. e Bamforth C. W. (1982). Dimethyl sulphides-A review. J. Inst. Brew., 88, 244-252.
- 15 Bayonove C., Baumes R., Cruzet J., e Gunata Z. (2000). Aromas. In Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos. C. Flanzky (Ed.), pp. 137-176. Madrid Vicente Ediciones, Madrid.
- Bes M., Carrère H., Souchon I., Bonnaire N., Marin M. e Escudier J.L. (2001). Adsorción de compuestos de aromas sobre polímeros para la valorización de un efluente vitivinícola. En los últimos avances en genie de los procesos. Octavo Congreso Francés de Genia de los Procesos. Instituto Nacional de Investigación Agronómica 15(81):249-255.
- 20

- Cameira-dos-Santos P.J. y Geraledes-Fernandes V.M. (2013). Método para la reducción de la acidez y de la acidez volatil en vinos y otras bebidas, fermentadas o no. Patente de Invención Nacional n\176PT105008. Boletín de la Propiedad Industrial, n° 054/2013 - 2013/03/19. Instituto Nacional de la Propiedad Industrial, Portugal.
- 5 Chatonnet P., Dubourdieu D., Boidron J.N. e Pons M., (1992). The origin of ethylphenol in wines. *J. Sci. Food Agric.*,60, 165-178.
- Couto J.A., Neves F., Campos F., e Hogg T. (2005). Thermal inactivation of the winespoilage yeasts *Dekkera/Brettanomyces*. *International Journal of Food Microbiology*, 104(3): 337-344.
- De Mora S. J., Eschenbruch R., Knowles S. J. e Spedding, D.J. (1986). The formation of dimethyl sulphide during fermentation using a wine yeast. *Food Microbiol.* 3: 27-32.
- 10 Etievant P.X. (1991). Wine. In *Volatile Compounds in Foods and Beverages*; Maarse, H., Ed.; Dekker: New York, pp 447478.
- Gerbaux V. e Vincent B. (2001). Influence des phenols volatils sur les qualités sensorielles de vins rouges de différents cépages. *Rev. Oenol.*, 99: 15-18.
- 15 Jensen M., Lydehoj Hansen L. e Andersen, H. (2002). Transfer of the meat aroma precursors (dimethyl sulfide, dimethyl disulfide and dimethyl trisulfide) from feed to cooked pork. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 35: 485-489.
- Laidler K.J. e Chen D. (1958). The influence of pressure on the kinetics of the alkaline hydrolysis of esters and amides. *Trans. Faraday Soc.* 54: 1026-1033.
- 20 Segurel M.A., Razungles A.J., Riou, C. Salles M., e Baumes R.L. (2004). Contribution of Dimethyl Sulfide to the Aroma of Syrah and Grenache Noir Wines and Estimation of Its Potential in Grapes of These Varieties, *J. Agric. Food Chem.*, 52: 7084-7093.
- Shaw P., Ammons J. e Braman R. (1980). Volatile sulfur compounds in fresh orange and grapefruit juices: identification, quantitation and possible importance to juice flavor. *J. Agric. Food Chem.* 28: 778-781.
- Smith C. (1994). Apparatus and method for removing compounds from a solution. US patent, Appl. N° 218 920, Patent number: 5 480 665.
- 25 Ugarte P., Agosin E., Bordeu E. e Villalobos J.I. (2005). Reduction of 4-ethylphenol and 4-ethylguaiacol concentration in red wines using reverse osmosis and adsorption. *Am. J. Enol. Vitic.* 56 (1):30-36.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método para eliminar compuestos ácidos muy débiles no deseados, incluidos, en particular, 4-etilfenol y 4-etilguaicol, de una bebida, caracterizada por el hecho de que la bebida se procesa primero por nanofiltración para obtener un permeado bruto de nanofiltración y un concentrado de bebida, siendo el permeado de nanofiltración procesado por electrodiálisis para obtener un permeado de nanofiltración purificado y, finalmente, el permeado de nanofiltración purificado se mezcla con el concentrado de bebida para obtener la bebida tratada, que comprenda:
- ajuste del pH del permeado de nanofiltración a un valor superior a 10,5 mediante la adición de una sustancia alcalina de calidad alimentaria y la electrodiálisis hasta que la conductividad a 25°C del permeado sea inferior a 100 microsiemen/cm.
- 10 2. Método de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por el hecho de que el pH del permeado de nanofiltración se ajusta a un valor entre 10,5 y 12,5.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la adición de sustancia alcalina de calidad alimentaria al permeado de nanofiltración se realiza manteniendo el pH del permeado de nanofiltración constante durante el tiempo suficiente para eliminar los compuestos ácidos muy débiles indeseados.
- 15 4. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la adición de sustancia alcalina de calidad alimentaria al permeado de nanofiltración se efectúa inmediatamente antes del apilamiento de electrodiálisis, con el fin de mantener el permeado de nanofiltración en condiciones alcalinas más suaves.
5. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el proceso de electrodiálisis tiene dos etapas, en las que la primera etapa de electrodiálisis recupera ácidos orgánicos y otros iones del permeado bruto de nanofiltración y los transfiere al permeado purificado de nanofiltración producido en la segunda etapa y que circula en el compartimiento de concentrado de la primera etapa de electrodiálisis; en el que la segunda etapa de electrodiálisis se realiza en función del pH definido en las reivindicaciones 1 a 4.
- 20 6. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que la bebida sea vino.
7. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que la bebida sea vino desalcoholizado.
- 25 8. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que el método se realiza en modo discontinuo usando un tanque de alimentación de bebidas; el aparato de nanofiltración recibe la bebida de la región intermedia del depósito de bebidas y la bebida concentrada se recircula al fondo del tanque de bebidas; el permeado purificado tratado por electrodiálisis se recircula a la parte superior del tanque de alimentación de bebidas
- 30 utilizando el difusor 170 para reducir la velocidad de descarga y la turbulencia del permeado purificado de nanofiltración, para impedir la mezcla del permeado purificado de nanofiltración con la bebida concentrada en el tanque de alimentación.

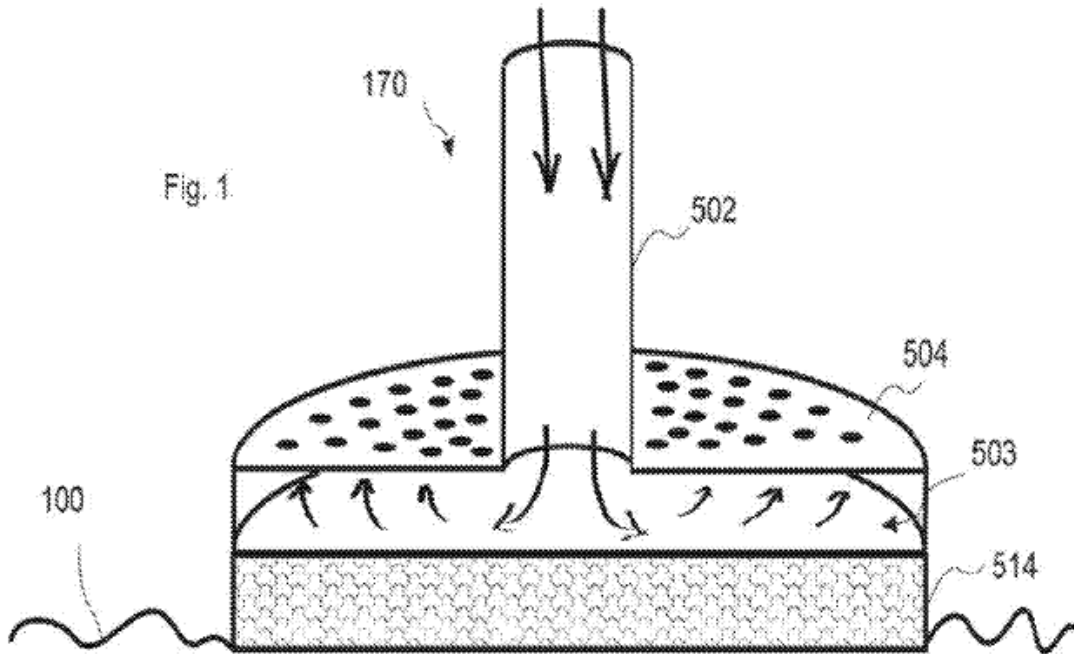


Fig. 1

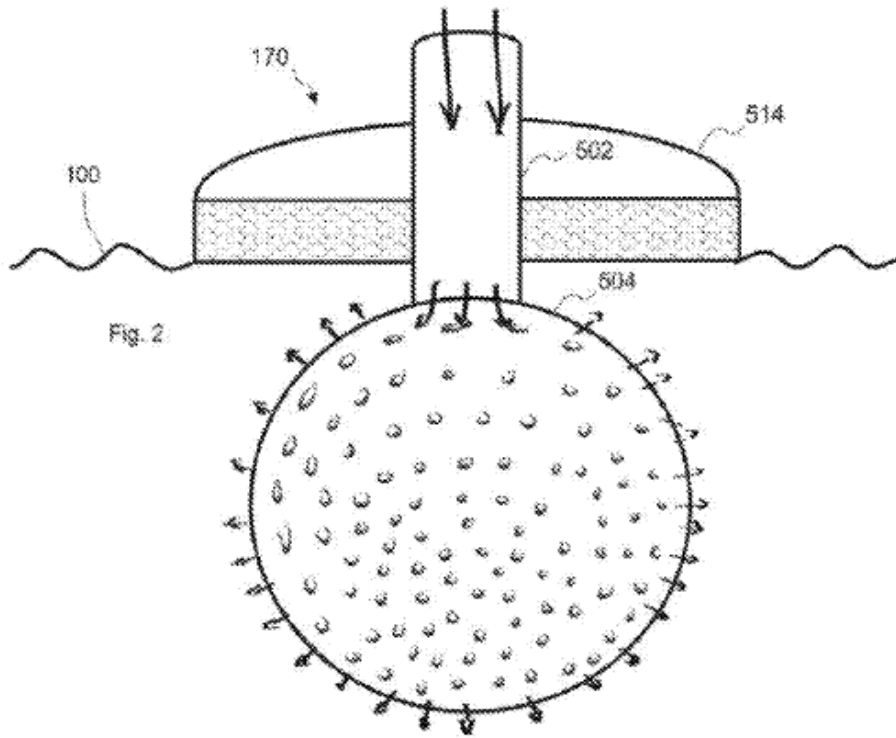


Fig. 2

Fig. 2