

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO

FACOLTÀ DI SCIENZE M.F.N.

Corso di studi in Chimica Industriale



Elaborato finale

**Confronto tra tecniche di determinazione
della stabilità tartarica dei vini**

Relatore:
Prof. Luigi Costa

Relatore aziendale:
Enol. Paola Manera

Candidato:
Filippo Nespola

Anno accademico 2007/2008

INDICE

1. SCOPO DEL LAVORO	pag.1
2. INTRODUZIONE	
2.1. <i>Cenni sul processo di vinificazione</i>	pag.1
2.1.1. Vinificazione in bianco	pag.1
2.1.2. Vinificazione in rosso	pag.2
2.1.3. Composizione del vino	pag.3
2.1.4. Origine dell'acido tartarico, potassio e calcio	pag.4
2.2. <i>Le precipitazioni tartariche nei vini</i>	pag.6
2.2.1. Bitartrato di potassio e tartrato di calcio	pag.7
2.2.2. Riconoscimento con spettroscopia IR e Raman	pag.10
2.2.3. Precipitato in bottiglia	pag.11
2.3. <i>Termodinamica di precipitazione</i>	pag.11
2.4. <i>Cinetica di precipitazione</i>	pag.13
2.4.1. Nucleazione	pag.13
2.4.2. Accrescimento	pag.13
2.5. <i>Tecniche analitiche di determinazione della stabilità</i>	pag.14
2.5.1. Test a freddo	pag.15
2.5.2. Test di mini contatto	pag.16
2.5.3. Prodotto di concentrazione	pag.18
2.5.4. Temperatura di saturazione	pag.20
2.6. <i>Tecniche industriali di stabilizzazione</i>	pag.22
2.6.1. Stabilizzazione a freddo	pag.23
2.6.2. Impiego di acido metatartarico, mannoproteine e gomma arabica	pag.23
2.6.3. Resine di scambio ionico ed elettrodialisi	pag.25
2.7. <i>Preparazione del campione di analisi</i>	pag.26
3. MATERIALI E METODI	
3.1. <i>Test a freddo</i>	pag.27
3.2. <i>Test di mini contatto</i>	pag.27
3.3. <i>Temperatura di saturazione e cristallizzazione</i>	pag.28
3.4. <i>Prodotto di concentrazione</i>	pag.29
3.5. <i>Accettazione del campione e tecniche di laboratorio</i>	pag.30

4. RISULTATI SPERIMENTALI	
4.1. <i>Vini bianchi</i>	pag.31
4.1.1 Cortese	pag.31
4.1.2 Biancale, sangiovese, chardonnay	pag.32
4.1.2.1 Prova stabilizzazione con mannoproteine	pag.33
4.1.3 Tabella riassuntiva	pag.34
4.2. <i>Vini rossi</i>	pag.35
4.2.1 Barbera	pag.35
4.2.2 Barbera d’Asti	pag.36
4.2.2.1 Prova filtrazione	pag.37
4.2.3 Tabella riassuntiva	pag.38
5. DISCUSSIONE DEI DATI SPERIMENTALI	
5.1 <i>Vini bianchi</i>	pag.39
5.2 <i>Vini rossi</i>	pag.39
6. CONCLUSIONI	pag.40
7. RINGRAZIAMENTI	pag.42
8. BIBLIOGRAFIA	pag.42

1 SCOPO DEL LAVORO

Lo scopo del lavoro consiste nel confronto tra diverse tecniche analitiche per la determinazione per la stabilità tartarica su vini bianchi e rossi. Si è posta attenzione alla comparazione delle valutazioni di stabilità, allo studio della tempistica di analisi ed all'ottimizzazione delle tecniche impiegate nel laboratorio oggetto di stage. Il seguente lavoro è stato effettuato presso SINERGO soc. coop. di Nizza Monferrato (AT), sotto la supervisione del tutor aziendale enologo Manera Paola.

2 INTRODUZIONE

2.1 Cenni sul processo di vinificazione

Il vino è il prodotto ottenuto dalla fermentazione alcolica del mosto d'uva, in primo luogo per opera del lievito *Saccharomyces cerevisiae*. Esistono due importanti tipologie di vinificazione: "in bianco", con contatto limitato tra mosto e vinaccia (bucce, vinaccioli e raspi), ed "in rosso", in cui si effettua la macerazione sulle parti solide. In genere la prima tipologia è adatta alle uve bianche mentre la seconda alle uve nere. La distinzione non è netta, in quanto, in casi particolari, è possibile vinificare in bianco uve nere.

2.1.1 Vinificazione in bianco

La vinificazione in bianco inizia con una leggera pigiatura dell'uva, seguita da una torchiatura a varie pressioni. Il contatto tra mosto e vinaccia è limitato quindi alla fase di pressatura, implicando una limitata estrazione di prodotti dalle bucce. Per alcune tipologie di vino, in cui si ricerca l'estrazione di sostanze aromatiche (come terpeni, geraniolo, linalolo), si attua la macerazione a freddo. Si raffredda il mosto a circa 4°C per inibire l'attività microbica e si permette alle sostanze ricercate di essere estratte, presentando queste una solubilità in acqua maggiore rispetto alle sostanze coloranti. ¹ Dopo la separazione dalle bucce si allontana il deposito per chiarificazione e si avvia la fermentazione, fase attentamente controllata con lieviti selezionati ed attivanti. Si realizza poi la stabilizzazione tartarica a freddo e, per alcuni prodotti, la fermentazione malolattica (conversione dell'acido malico in acido lattico ad opera di batteri lattici).

Dopo l'affinamento in vasca o in barrique e le opportune filtrazioni, il vino viene imbottigliato. Una variante, molto importante per la stabilità consiste nell'affinamento sulle fecce fini, che garantisce l'apporto di sostanze e proprietà ricercate al prodotto. ²

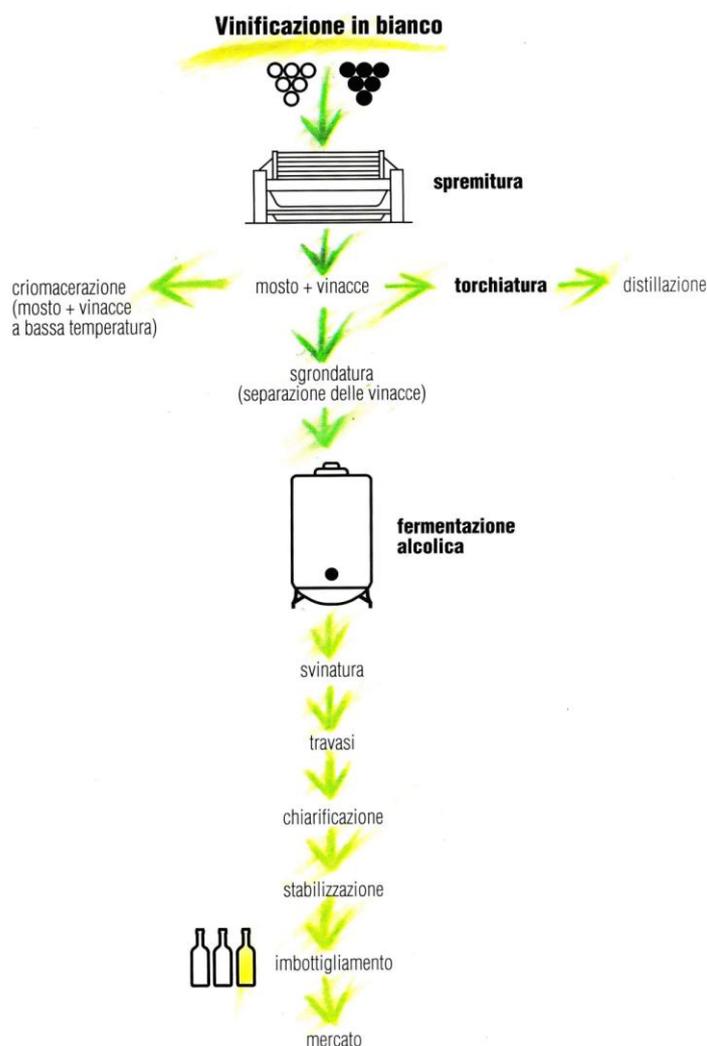


Figura 1-Vinificazione in bianco ³

2.1.2 Vinificazione in rosso

Rispetto alla precedente, la vinificazione in rosso è più complessa dal punto di vista operativo, ma meno rischiosa per quanto riguarda le ossidazioni e lo sviluppo di aromi indesiderati. L'uva viene pigiata e, in presenza delle vinacce, si avvia la fermentazione alcolica. Contemporaneamente alla conversione di glucosio e fruttosio in etanolo, vengono estratti molti componenti presenti nella buccia e nei vinaccioli, tra i quali antociani, tannini, sali minerali e polisaccaridi.

La solubilità dei polifenoli aumenta all'aumentare del grado alcolico; quindi al termine della fermentazione e durante la macerazione si ottiene la massima estrazione di queste sostanze. La macerazione, che consiste nel contatto tra vino e frazione solida dell'uva, prosegue anche dopo il termine della fermentazione alcolica ed è massimizzata dal lavaggio e rottura dello strato superiore di vinaccia (cappello), favorendo ulteriormente l'estrazione di queste sostanze.

Il tempo di contatto è impostato in funzione delle proprietà da trasferire al prodotto finale; al termine avviene la svinatura, cioè la separazione del vino nuovo dalla parte solida.

Si indirizza il prodotto alla fermentazione malolattica, importante per tutti i vini rossi. Inizia così la fase di affinamento con stabilizzazione tartarica a freddo ed invecchiamento. A seconda della struttura desiderata si eseguiranno o meno filtrazioni e aggiunte di additivi. Quando si ritiene necessario si imbottiglia il prodotto, considerando che l'evoluzione del vino non termina in questo ultimo passaggio, ma prosegue in bottiglia. In questa fase si verifica l'evoluzione dell'aroma, ma anche l'attenuazione del colore e le precipitazioni di sostanza instabile.²

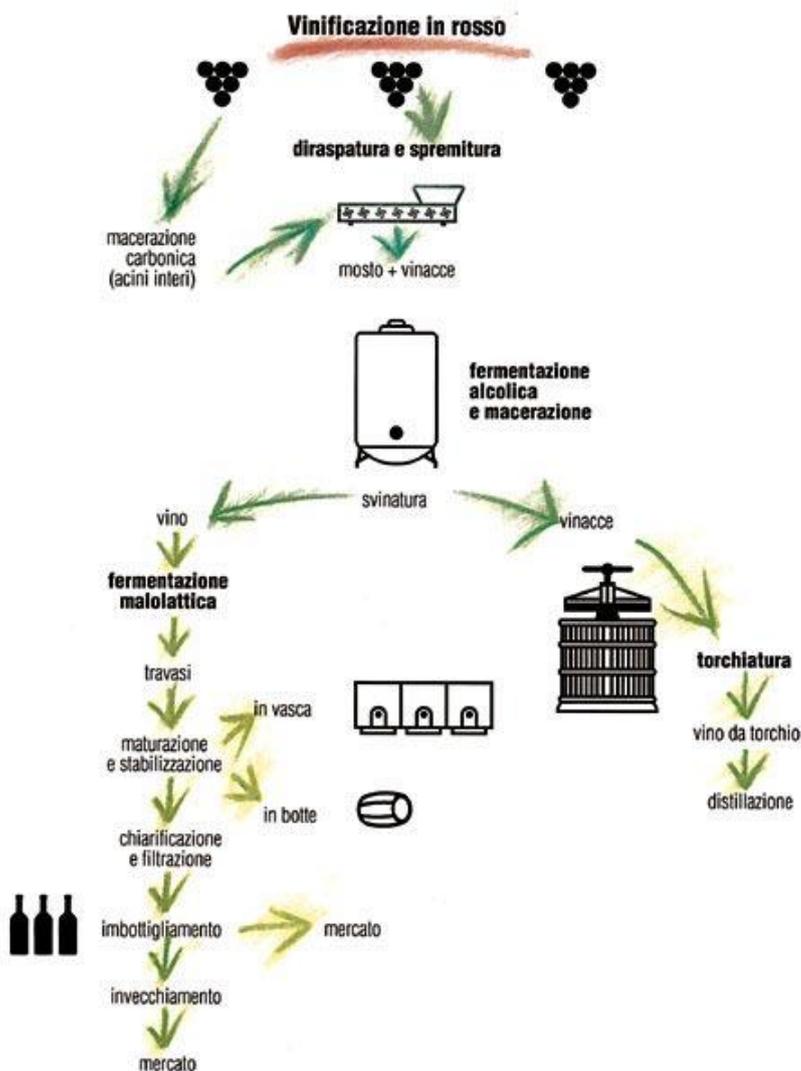


Figura 2-Vinificazione in rosso³

2.1.3 Composizione del vino

Il vino è un prodotto la cui composizione è soggetta ad un'infinita serie di variabili, tra cui l'andamento climatico dell'annata, le proprietà del suolo, le tecniche agronomiche di conduzione del vigneto, la varietà e maturità stessa della materia prima, le pratiche enologiche di cantina e la sanità dell'uva.²

Non è possibile caratterizzare univocamente il vino dal punto di vista quantitativo, però, per alcuni parametri, è possibile fornire degli intervalli tipici. Molti componenti derivano dal mosto, alcuni si formano durante il processo fermentativo ed alcuni possono avere origine esogena, da processi di acidificazione, disacidificazione e additivi. Per mantenere un certo grado di genuinità, la legislazione prevede dei limiti legali per alcuni componenti. I valori riportati, se non diversamente specificato, fanno riferimento ad uve sane.

SOSTANZA	VINO
Glucoso + Fruttosio	0-2 g/L - 100 g/L (vini dolci)
Pentosi	0 – 1 g/L
Acido tartarico	1 – 3 g/L
Acido malico	0 – 7 g/L
Acido citrico	0,1 – 1 g/L
Prodotti ossidazione zuccheri	0,1 – 2 g/L (uve non sane)
Acido lattico	1 – 3 g/L
Acido acetico	0,2 – 1 g/L
Potassio	0,6 – 1,5 g/L
Calcio	1 – 165 mg/L
Magnesio	70 – 150 mg/L
Antociani	0,5 – 1,8 g/L (vino rosso)
Tannini	0,8 – 3,6 g/L (vino rosso)
Polisaccaridi	< 150 mg/L
Etanolo	50 – 150 mL/L
Glicerolo	5 – 13 g/L

Tabella 1 – Composizione chimica del vino^{26,27}

2.1.4 Origine di acido tartarico, potassio e calcio

I composti responsabili delle precipitazioni tartariche sono l'acido tartarico, il potassio ed il calcio.

Per quanto riguarda l'acido tartarico, nell'uva si riscontra solo lo stereoisomero L-(+)-tartarico (di seguito, se non diversamente specificato, ci si riferirà a quest'isomero): a maturazione completata la concentrazione può variare da 25 a 75 mM, cioè da 3,8 a 11,3 g/L. Dal punto di vista fisiologico è un prodotto secondario della biosintesi degli zuccheri e deriva dalla trasformazione dell'acido ascorbico, con un meccanismo ancora non ben conosciuto.

Si pensa che l'acido tartarico venga accumulato nell'acino prima della maturazione, e venga poi diluito con l'accrescere dello stesso, ad opera dell'acqua.²

Il potassio nell'uva si accumula nella polpa e nella buccia: viene condotto dalla linfa elaborata, lo stesso flusso che trasporta gli zuccheri (detto anche floema).

L'acino quindi si arricchisce di questo minerale durante la maturazione; il potassio però viene anche apportato con l'aggiunta di anidride solforosa in qualità di $K_2S_2O_5$, o con trattamento disacidificante (come $KHCO_3$ o tartrato neutro di potassio).

Il calcio, invece, è trasportato dalla linfa grezza e si accumula in funzione dell'acqua traspirata dall'acino. Dopo l'invasatura (comparsa di pigmenti rossi o gialli nella buccia) la traspirazione diminuisce, bloccando inevitabilmente l'accumulo di calcio.² Anch'esso può derivare da fonti esterne, come CaCO_3 per disacidificazione.

Sostanze minerali ed acido tartarico non generano sali nell'uva in quanto si trovano in compartimenti separati; nel mosto, invece, appena vengono a contatto, formano un precipitato cristallino.⁴ Già durante la fermentazione alcolica si verifica un'importante precipitazione di cristalli, dovuta allo sviluppo di etanolo, che riduce la solubilità.

Altre sostanze che influenzano le precipitazioni tartariche sono i polifenoli, le proteine ed i polisaccaridi.

I polifenoli dei vini sono un insieme di sostanze tra cui si ritrovano tannini, antociani e catechine. Derivano dal processo di macerazione e vengono ricercati per apportare proprietà sensoriali e resistenza all'invecchiamento. L'insieme dei polifenoli dona struttura, colore, proprietà antiossidanti e resistenza alle precipitazioni.⁵

Le proteine sono le principali sostanze azotate presenti nel vino, ma non partecipano significativamente al contributo nutritivo dell'alimento, in quanto la loro concentrazione varia da 15 a 230 mg/L. Esse assumono importanza dal punto di vista tecnico influenzando l'effervescenza nei vini spumanti o interferendo nella limpidezza del vino, a causa della loro coagulazione ed aggregazione. Le fonti di proteine sono il lievito e l'uva. Durante la vinificazione il loro contenuto diminuisce per denaturazione, a causa dei cambiamenti di pH e della precipitazione con i tannini. Il lievito apporta proteine per rilascio di enzimi esocellulari e distruzione della parete cellulare del microrganismo conducendo al rilascio di mannoproteine ed altri componenti ad alta massa molecolare.¹³

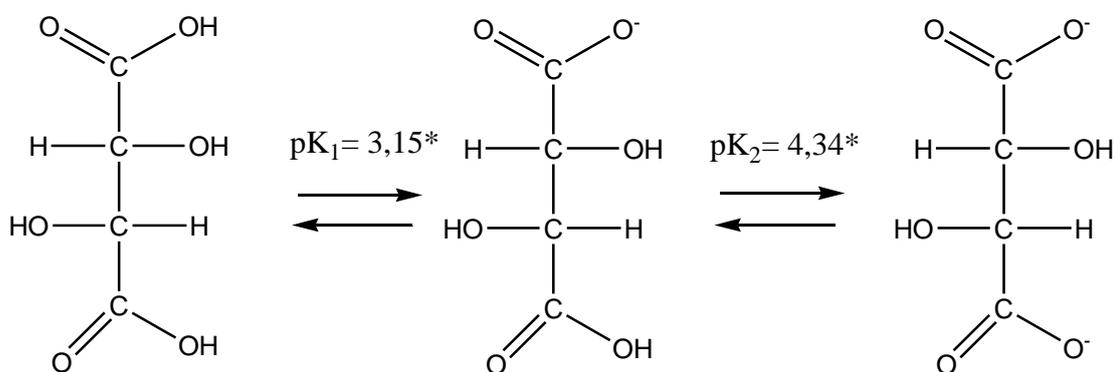
I polisaccaridi derivano dalla buccia e sono composti essenzialmente da pectine; rendono più difficoltosi i trattamenti di chiarifica e di filtrazione. I polisaccaridi donano il carattere di morbidezza al vino, che può essere regolato anche con trattamenti post-vinificazione con apposite aggiunte. Presentano un importante ruolo di prevenzione nei confronti di precipitazioni proteiche e tartariche.⁵

2.2 Le precipitazioni tartariche nei vini

Le precipitazioni tartariche sono caratterizzate da cristalli di idrogenotartrato di potassio e di tartrato di calcio; si ritrovano durante la vinificazione e, in alcuni indesiderati ed irrimediabili casi, in bottiglia. Il fenomeno si verifica a causa dello stato di sovrasaturazione del vino.

Lo stato acido del vino è caratterizzato da un pH compreso tra 2,8 e 4: la presenza di acido tartarico e del suo sale potassico rende il vino un sistema tampone.

L'acido tartarico è un acido debole che in soluzione si riscontra in diversi stati di dissociazione:



acido tartarico (H₂T)

ione idrogenotarttrato (HT⁻)

ione tartrato (T²⁻)

* (soluzione etanolo 12% v/v)

In seguito è riportato il grafico delle frazioni molari dell'acido tartarico, costruito concentrandosi sul pH di interesse, per evidenziare quale frazione è presente in maggiore quantità.

Nelle condizioni riportate emerge lo ione idrogenotarttrato (o bitartrato), che raggiunge il massimo tra 3,5 e 3,7. Considerando che ΔpK degli equilibri è inferiore a 4, la frazione molare dello ione HT⁻ non raggiunge il valore unitario; lo ione tartrato si genera quando ancora sono presenti sia lo ione bitartrato sia l'acido tartarico.

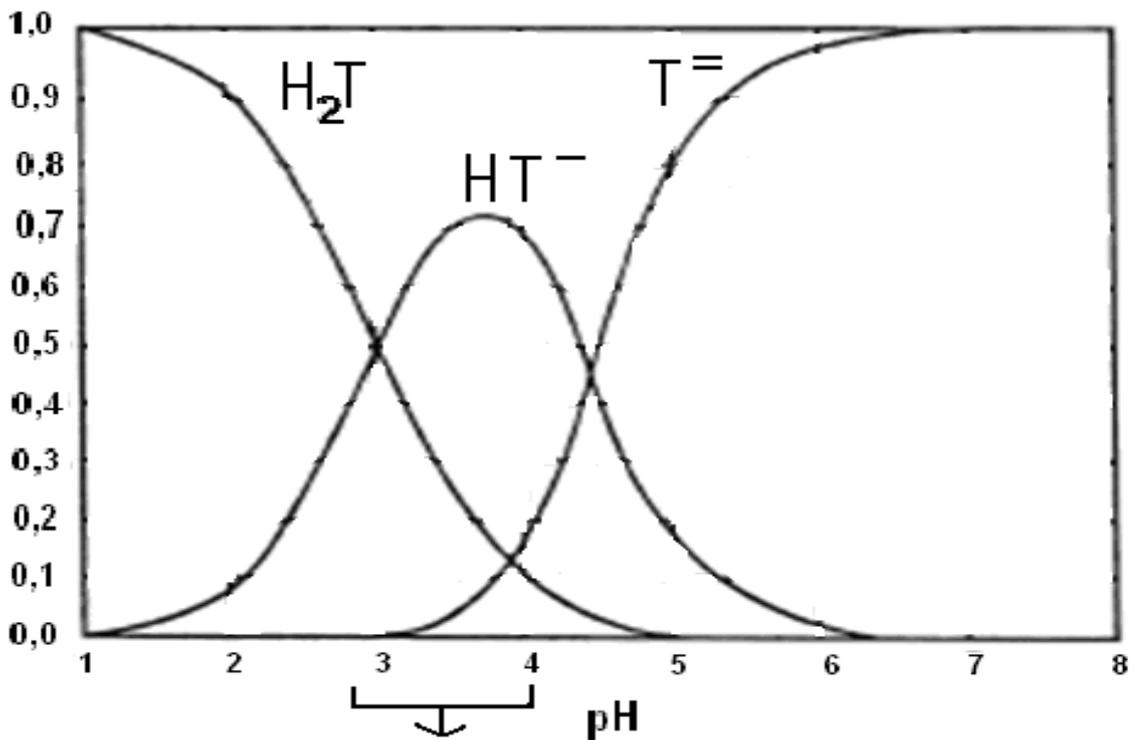
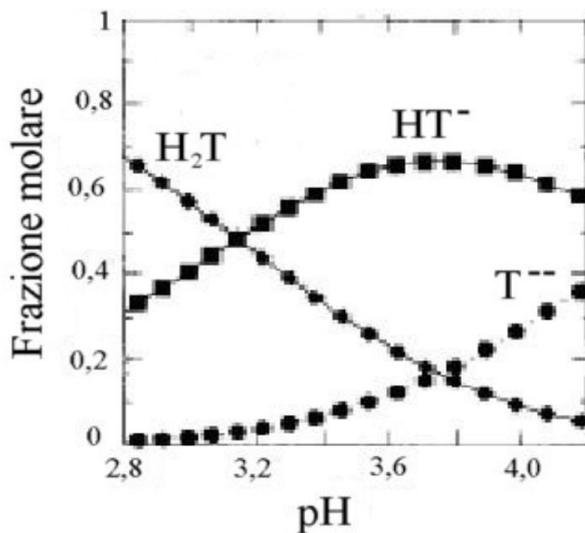


Figura 3a- Frazione molare dell'acido tartarico ⁶



pH	Acido Tartarico H ₂ T %	Bitartrato HT ⁻ %	Tartrato T ⁼ %
2,8	64,7	31,0	4,3
3	52,5	40,8	6,7
3,2	39,9	49,8	10,3
3,4	28,0	56,6	15,4
3,5	22,4	59,0	18,6
3,6	16,6	60,7	22,7
3,8	9,3	58,9	31,8
4	2,8	54,0	43,2

Figura 3b- Frazione molare dell'acido tartarico in soluzione di etanolo 12% a 25°C ai pH del vino ⁷ con tabella delle composizioni percentuali ⁸

2.2.1 Bitartrato di potassio e tartrato di calcio

La neutralizzazione della carica negativa dello ione bitartrato è effettuata dalla specie minerale presente in maggiore quantità, il potassio, formando idrogenotartrato di potassio (abbreviato come KHT).

Altri responsabili del fenomeno delle precipitazioni sono il tartrato di calcio e il tartrato neutro di potassio (solubile), che si formano però a pH maggiori. In condizioni di pH particolarmente elevato, (>4,5) si possono riscontrare anche il tartrato doppio di potassio e di calcio ed il tartratomalato di calcio. ⁵

Il KHT è abbastanza solubile in acqua, ma questa sua solubilità si riduce in soluzione idroalcolica.

	<i>Bitartrato di potassio</i>	<i>Tartrato di calcio</i>
Formula (P.M.)	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (188,18 g/mol)	$\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (260,23 g/mol)
Solubilità H_2O a 20°C (g/L)	5,7	0,53
Solubilità $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 10% a 20°C (g/L)	2,9	-

Tabella 2 – Solubilità tartrati⁵

L'etanolo non è il solo fattore ad influenzare la presenza in soluzione dei tartrati: rientrano il pH, la temperatura e la presenza di inibitori di precipitazione.

Il pH regola l'equilibrio tra le diverse forme acide, favorendo o meno la formazione di cristalli insolubili.

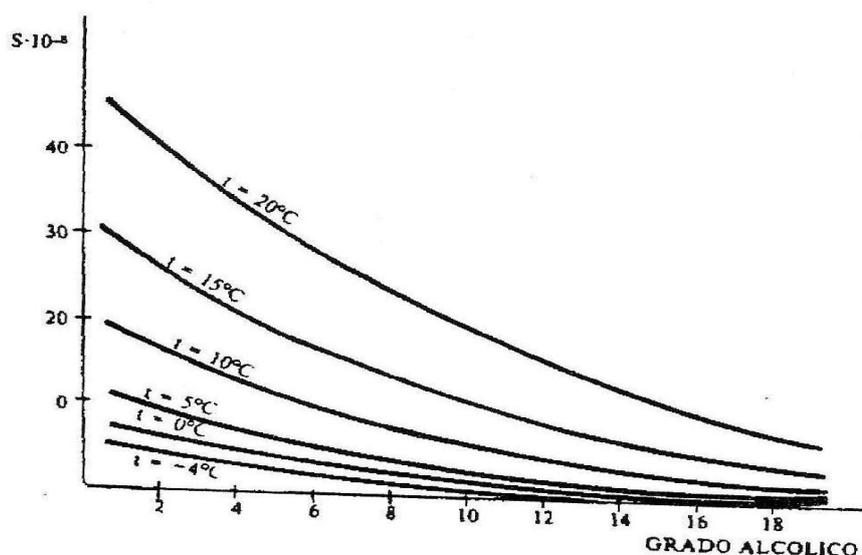


Figura 4 - Andamento del prodotto di solubilità S del KHT rispetto al grado alcolico ed alla temperatura⁹

Come verrà illustrato nella sezione successiva, se si considerano le normali concentrazioni di potassio ed acido tartarico nel vino, si ottengono spesso valori superiori alla solubilità del sale. Per questo motivo si definisce il vino una soluzione sovrassatura. Questa però si trova in condizione di metastabilità, cioè una situazione di stabilità non termodinamica.

Acido tartarico e potassio si trovano, infatti, protagonisti di una serie molto complessa di equilibri. Il potassio forma sali solubili, ma anche complessi, con gli acidi minerali come solfati, cloruri e fosfati.

Nel vino sono anche presenti acidi organici come lattico, acetico, citrico e, in vini derivati da uve poco sane, gluconico e glucarico, formando anch'essi sali solubili. Lo stesso potassio forma ancora sali solubili con i tannini e chelati stabili con gli antociani.⁶

L'acido tartarico indissociato, oltre ad essere regolato dal pH, tende a formare complessi stabili con le proteine.

Lo stato di sovrasaturazione è garantito dalla presenza di sostanze macromolecolari, dette colloidali protettori. Questi inibiscono l'accrescimento del cristallo di KHT: si tratta di sostanze endogene o esogene come acido metatartarico, glicerolo, polisaccaridi, tannini, proteine, mannoproteine e polifenoli. Hanno maggiore influenza sull'aspetto cinetico rispetto a quello termodinamico, ma svolgono un'azione determinante. Contengono anche i fenomeni di decantazione, rallentando le filtrazioni.⁸

Per quanto riguarda il CaT il problema riguarda maggiormente i vini bianchi, in quanto si pensa che durante la macerazione il calcio precipiti come racemato insolubile. Il tartrato di calcio è molto sensibile al contenuto di etanolo, ma meno all'abbassamento di temperatura; inoltre la sua cinetica di precipitazione è molto lenta. Per quanto riguarda la specie T^{2-} , risulta evidente, analizzando le frazioni molari, che vini con $pH < 3,2$ non possono presentare problemi di precipitazione.⁹

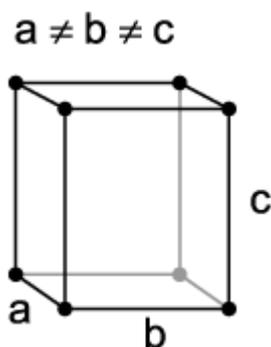


Figura 5 –struttura ortorombica¹⁰

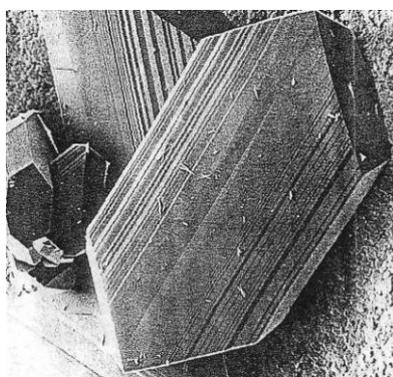


Figura 6- Cristalli di KHT⁹

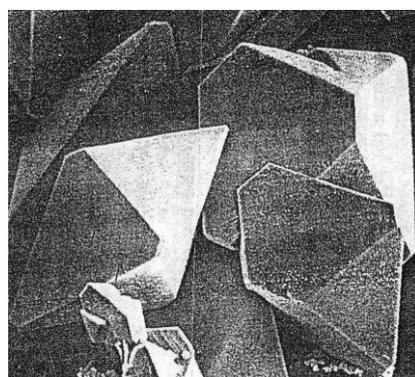


Figura 7 – Cristalli di CaT⁹

I cristalli di KHT e CaT appartengono entrambi alla classe ortorombica, ma appaiono sensibilmente diversi anche al microscopio ottico (100 e 400 ingrandimenti).

La loro struttura tipica può subire sensibili modificazioni a causa dell'inserimento, all'interno della struttura cristallina, di colloidali protettori; questo comporta la perdita della regolarità tridimensionale del cristallo, conducendo a strutture amorfe e bloccandone l'accrescimento.

2.2.2 Riconoscimento con spettroscopia IR e Raman

E' stato proposto il riconoscimento del precipitato cristallino attraverso la spettroscopia vibrazionale IR allo stato solido e Raman, nell'intervallo tra 700 e 3600 cm^{-1} . La spettroscopia IR non presenta problemi particolari: il rumore di fondo è basso e i due sali sono ben distinguibili. In genere il deposito in bottiglia è caratterizzato da una sola specie (è abbastanza rara la presenza contemporanea di entrambi i tartrati). La spettroscopia Raman permette lo stesso tipo di confronto, presentando però, per l'analisi del KHT dei vini rossi, un rumore di fondo elevato, probabilmente dovuto alla fluorescenza degli antociani presenti. Esiste anche il rischio di alterazione del campione se si utilizza un laser molto potente.¹¹

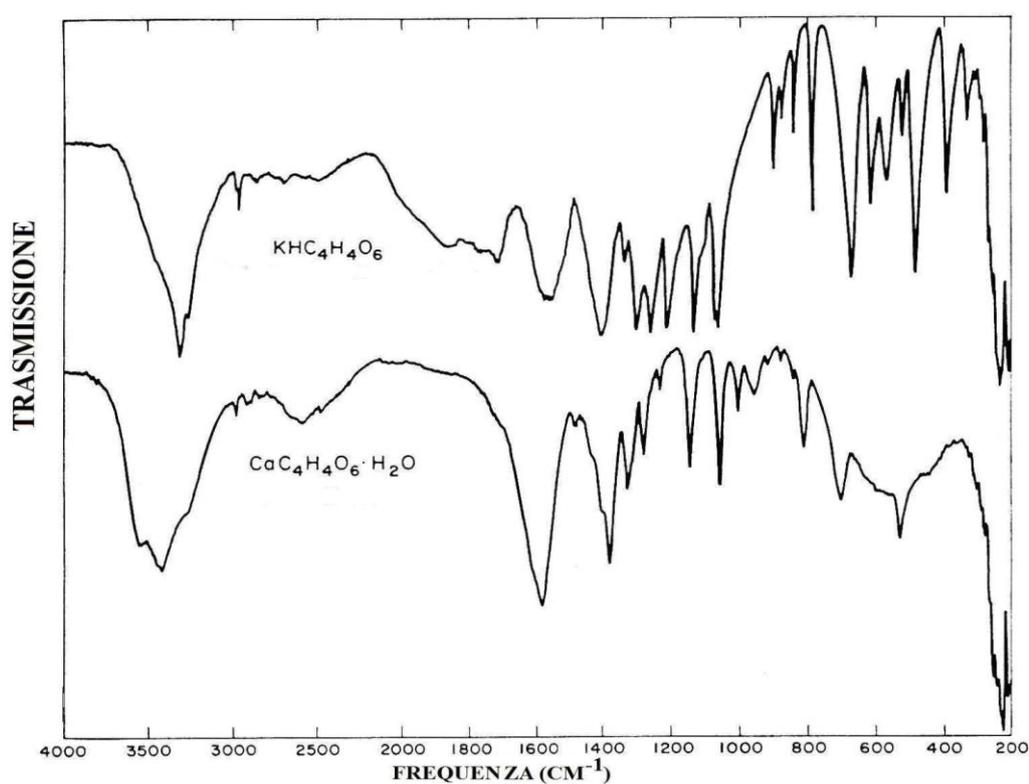


Figura 8-Spettro IR di KHT e CaT del vino¹¹

2.2.3 Precipitato in bottiglia

Occorre ricordare che il deposito generato in bottiglia (detto fondo) potrebbe non essere dovuto a precipitazioni tartariche, ma anche a precipitazioni di materia colorante o proteica.

Il primo caso è comune in vini che hanno subito una lunga permanenza in bottiglia, dove per fenomeni di aggregazione e accrescimento la materia colloidale diviene idrofoba e precipita. La perdita di struttura che ne deriva influisce sulle proprietà sensoriali e favorisce anche la precipitazione di tartrati.⁵

Si può considerare la presenza di cristalli in bottiglia come un segno di genuinità del prodotto, soprattutto se il vino è invecchiato. La loro presenza indica, infatti, che il prodotto non è stato eccessivamente impoverito durante il processo produttivo. Il fenomeno non comporta alcuna alterazione alle qualità organolettiche e chimiche.⁷

Il consumatore giudica negativamente questo precipitato, soprattutto nei vini bianchi. Si rendono necessarie tecniche di stabilizzazione efficaci per trattare il prodotto e delle tecniche analitiche rapide ed adeguate sia per controllare il processo, sia per valutare la stabilità del prodotto pre-imbottigliamento.³

La principale causa di precipitazioni tartariche in bottiglia risultano essere le basse temperature, pericolose sia per brevi periodi a temperature inferiori a 0°C, sia per tempi prolungati a temperature vicine a 0°C (durante stoccaggio e trasporto).

2.3 Termodinamica di precipitazione

Per caratterizzare lo stato di sovrasaturazione del vino occorre definire la metastabilità: si tratta di una condizione di equilibrio alla quale non corrisponde un minimo di energia. E' sufficiente una perturbazione per indirizzare il sistema verso un punto di minimo di energia.¹²

Il vino è un sistema che mantiene in soluzione i sali anche al di sopra del prodotto di solubilità: una serie di eventi (stress termici, perdita di struttura, urti) possono interferire con questo stato determinando la precipitazione dell'eccesso di sale. Come visto, se accade in bottiglia, il prodotto perde il suo valore originale e viene penalizzato.

In realtà non si ottiene il completo allontanamento della frazione in eccesso, ma solo dello stato di sovrasaturazione instabile, a causa dei numerosi equilibri esistenti e per la presenza di colloidali protettori.⁸

Il processo di precipitazione avviene secondo la relazione:



Come ogni reazione di equilibrio, è governata da:

$$K_e = \frac{[\text{K}^+] \cdot [\text{HT}^-]}{[\text{KHT}]_s}$$

costante legata a diversi parametri, come pressione (non considerata negli equilibri di dissoluzione), temperatura e solvente.

Considerando il fatto che la concentrazione di sale precipitato è costante, si può definire la costante di solubilità $K_{ps} = K_e \cdot [\text{KHT}]_s$.

Quindi $K_{ps} = [\text{K}^+] \times [\text{HT}^-]$.¹³

Il prodotto di solubilità rappresenta la quantità di ioni allo stato di saturazione. Quando il prodotto di concentrazione supera il prodotto di solubilità il sistema è detto sovrassaturo e, termodinamicamente, tenderà ad allontanare l'eccesso per eguagliare il K_{ps} (condizione ad energia minore). I valori di prodotto di concentrazione medio per vini bianchi ($16,3 \cdot 10^{-5}$) e vini rossi ($27,2 \cdot 10^{-5}$), riportati dallo studio di diversi campioni, indicano l'ordine di grandezza tipico dei vini.¹⁴

Il prodotto di solubilità dipende dalla temperatura: come è possibile riscontrare dalla precedente figura 4, a grado alcolico costante, al diminuire della temperatura diminuisce il prodotto di solubilità. La temperatura alla quale il prodotto di concentrazione ($CP = [\text{K}^+] \times [\text{HT}^-]$) del campione uguaglia il valore di K_{ps} , è detta temperatura di saturazione, cioè la temperatura oltre la quale il vino è in grado di solubilizzare completamente il sale. A temperature superiori alla temperatura di saturazione il vino è perfettamente limpido, per temperature inferiori si entra nel range di metastabilità. Lo scopo della stabilizzazione tartarica consiste nel minimizzare la temperatura di saturazione; una tecnica analitica sfrutta questa grandezza per la determinazione della stabilità.¹⁵ In questo processo risultano cruciali altre due grandezze.

La temperatura critica di cristallizzazione (TCC): la temperatura al di sotto della quale si realizzano i fenomeni di precipitazione, senza però definire con quale facilità.

Si può affermare che al di sopra della TCC non si verificano precipitazioni, essendo il limite inferiore della zona di metastabilità.⁸

La zona di sovrassaturazione stabile (SSS): l'intervallo di temperatura, compreso tra la temperatura di saturazione e la temperatura critica di cristallizzazione, in cui non si verifica precipitazione a causa dell'azione dei colloidali protettori (zona di metastabilità).

Nelle condizioni in cui si genera un cristallo è possibile che il sistema di colloidali protettori blocchi l'accrescimento del germe, impedendone la precipitazione.

Se il raggio della particella non è sufficientemente elevato, il germe non riesce a precipitare, rimanendo in sospensione.

2.4 Cinetica di precipitazione

La cinetica è il ramo di connessione tra la tendenza termodinamica alla precipitazione dei cristalli e la reale presenza degli stessi in bottiglia.

La cristallizzazione si può dividere in due processi: nucleazione e accrescimento. In molti sistemi i due fenomeni si verificano contemporaneamente, ma a causa della differente dipendenza dallo stato di sovrasaturazione, uno dei due risulta limitante.¹⁶

2.4.1 Nucleazione

La nucleazione consiste in un trasferimento di fase, nel quale KHT allo stato liquido tende a generare un'interfaccia in modo da realizzare un germe di cristallizzazione, ad energia minore. Si riscontrano due tipologie di nucleazione: primaria (detta spontanea) e secondaria. La prima si verifica in presenza di forte sovrasaturazione, dove la tendenza termodinamica alla precipitazione emerge sulle altre condizioni. La nucleazione secondaria, invece, è causata dall'aggiunta di cristalli esogeni della stessa natura della materia da cristallizzare.

Esiste una dimensione critica dei nuclei, al di sotto della quale si assiste alla dissoluzione del germe, oltre la quale l'accrescimento può proseguire. Il raggio critico è funzione dello stato di sovrasaturazione, del raffreddamento e dell'energia di interfaccia, cioè dell'energia necessaria a creare una nuova interfaccia solido-liquido.¹⁶

Alcune ricerche hanno valutato questa energia per il sistema vino, ma i risultati differiscono in relazione al modello di nucleazione utilizzato per interpretare i dati sperimentali; i valori sono compresi tra 3,6 e 15,8 mJ/m².⁷

2.4.2 Accrescimento

Nel momento in cui si formano i germi di cristallizzazione stabili, inizia la fase di accrescimento, cioè la cattura di particelle di KHT dall'intorno per la costruzione del cristallo.

Il soluto viene trasportato, dalla soluzione al cristallo, per gradiente di concentrazione. Il fenomeno della diffusione si può interpretare assumendo che la velocità di accrescimento sia limitata dalla diffusione di bitartrato di potassio attraverso una sottile pellicola stagnante all'interfaccia solido/liquido. Si nota che esiste una dipendenza lineare tra velocità e coefficiente di diffusione del soluto K_d , superficie di contatto (A) e grado di sovrasaturazione (C-Ci).

Sperimentalmente la larghezza dello stato stagnante è funzione del grado di agitazione del sistema e si può approssimare da 0 a 150 μm , rispettivamente in condizioni di vigorosa agitazione e soluzione stagnante.¹⁶

E' possibile esprimere la velocità di trasferimento di massa degli aggregati di KHT a struttura precristallina (v_a) secondo la relazione di Dunsford e Boulton:

$$v_a = \frac{dm}{dt} = K_d \cdot A \cdot (C - C_i)$$

Nella nucleazione secondaria si preferiscono cristalli a bassa granulometria (<20 μm), che permettono un'alta area superficiale e uno stato di sovrasaturazione talmente elevato da poter essere considerato costante. In questa condizione la velocità di precipitazione è funzione del coefficiente di diffusione e dell'area superficiale.

Questa approssimazione è valida nelle fasi iniziali perché col tempo lo stato di sovrasaturazione diminuisce (C tende ad eguagliare C_i fino al valore di equilibrio termodinamico), e la velocità decresce.

I fattori che intervengono in un trattamento per contatto breve sono quindi molteplici: oltre a quelli termodinamici rientrano la granulometria del sale, la quantità aggiunta e la velocità di agitazione, che favorisce l'incontro della specie KHT con l'interfaccia del cristallo.⁵

2.5 Tecniche analitiche di determinazione della stabilità

Stabilire se un vino è resistente alla formazione di deposito è uno dei problemi più importanti con cui il laboratorio d'analisi enologiche si deve confrontare. Si tratta di una valutazione interpretativa, che richiede più misure ed esperienza.

Non esiste una tecnica che fornisca un risultato univoco in tempi rapidi, ma esistono diverse valutazioni, la cui combinazione dei risultati può fornire un quadro dal quale trarre delle conclusioni.

All'interno della vinificazione la stabilizzazione tartarica si verifica in momenti diversi, ma il controllo del risultato finale deve essere effettuato dopo l'ultimo trattamento pre-imbottigliamento, in quanto un impoverimento di sostanza colloidale, ad esempio con una filtrazione molto stretta, può modificare le proprietà di resistenza alle precipitazioni.

In letteratura si trovano molte tecniche di determinazione, tra le quali

- test a freddo;
- test di mini contatto;
- prodotto di concentrazione;
- temperatura di saturazione.⁵

Singolarmente questi test forniscono un risultato sterile, ma se combinati incrementano la conoscenza del sistema e possono portare a valutazioni più corrette.

2.5.1 Test a freddo

Si tratta di un test empirico: circa 100 mL di campione vengono conservati da 4 a 6 giorni a 0°C, o comunque alla temperatura alla quale si desidera valutare la stabilità. In genere il limite di sicurezza si pone a -4°C; refrigerando ulteriormente si rischia il congelamento del vino.

In queste condizioni si sfrutta la diminuzione di solubilità dei tartrati per abbassamento della temperatura: come già indicato in queste condizioni il bitartrato di potassio è più sensibile del tartrato di calcio. Al termine del periodo impostato si esamina la presenza di cristalli nel campione. Si tratta di un'analisi qualitativa e poco adatta per seguire tecniche di stabilizzazione corte.⁵

E' anche possibile, in presenza di precipitato, effettuare il riconoscimento dei cristalli al microscopio e con saggi di solubilità.

Il bitartrato di potassio si presenta, a 100 ingrandimenti, come piccoli cristalli prismatici obliqui, in alcuni casi sottili lamelle. Questi cristalli non presentano angoli netti ed appaiono quasi amorfi se alterati da sostanze stabilizzanti (acido metatartarico). Sono



solubili in acqua calda.

Il tartrato di calcio invece appare come cristalli prismatici od ottaedrici composti, regolari, con spigoli netti. Infine il racemato di calcio si presenta come prisma allungato, riunito a fasci o raggiera. E' insolubile in acqua ma è solubile in soluzione di HCl 1:4.¹⁷

Figura 9-Cristalli di KHT al microscopio ottico 100 ingrandimenti (i colori sono invertiti rispetto alla figura originale per garantire una migliore visione) ¹⁷

Una variante presente in letteratura porta a refrigerazione il vino filtrato per un determinato tempo. Allo scongelamento si valuta la presenza di cristalli e la loro eventuale dissoluzione. Si tratta di una misura della velocità di cristallizzazione ed inoltre la formazione di ghiaccio comporta la concentrazione delle specie nel campione: ad esempio l'etanolo migliora la nucleazione e la cristallizzazione.

Risulta quindi difficile relazionare la presenza di cristalli con l'instabilità del campione attraverso questa tecnica. Il test valuta principalmente la capacità del vino di formare nuclei e precipitare.⁶

In ogni caso la relazione tra prova di refrigerazione e stabilità nel lungo periodo in bottiglia può evidenziare problemi, in quanto la tecnica è basata sulla cristallizzazione spontanea, fenomeno lento ed aleatorio, che si può verificare anche dopo un lungo periodo di stoccaggio.⁵

2.5.2 Test di mini contatto

Questo test prevede di valutare la stabilità attraverso l'aggiunta di un nucleante esterno. Sfruttando la nucleazione secondaria si preme il sistema a cedere parte degli ioni in soluzione, valutandone l'allontanamento attraverso la caduta di conducibilità della soluzione. Attualmente gli strumenti permettono di seguire tutto il processo: si porta il vino alla temperatura desiderata (-4°C o 0°C), si effettua l'aggiunta di nucleante a bassa granulometria e si mantiene il sistema in agitazione per due ore.

In funzione del sale precipitato si può valutare se un vino è stabile o meno, considerando anche lo stato colloidale del prodotto al momento della misura. Esistono delle tabelle, basate su prove sperimentali, per valutare lo stato del campione.

Vino	Bianco ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Rosato/Rosso ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Stabilissimo	25	30
Stabile	25/40	50/60
A rischio	40/60	60/70
Instabile	60	70

Tabella 3 – Caduta di conducibilità¹⁸

Con l'aiuto di un software è possibile valutare l'andamento della conducibilità con il tempo, in modo da avere una rappresentazione della cinetica di precipitazione (isoterma: χ – tempo).⁵

La quantità di nucleante è stata stabilita grazie a prove sperimentali per la stabilizzazione negli impianti: 4 g/L di KHT.

Questa quantità deriva come miglior compromesso tra efficacia del trattamento e costo. Una quantità minore richiede un lungo tempo di stabilizzazione mentre una quantità maggiore risulta antieconomica, in quanto l'aumento di frazione di potassio e acido tartarico asportata è marginale.¹⁹

KHT addizionato g/L	K ⁺ mg/L	dK ⁺ mg/L	H ₂ T g/L	dH ₂ T g/L
Controllo	1150	-	1,82	-
1	1020	130	1,34	0,48
2	1020	130	1,34	0,48
4	970	180	1,15	0,67
6	970	180	1,12	0,7
9	960	190	1,1	0,72
12	960	190	1,08	0,74

Tabella 4 – Prova sperimentale efficienza KHT¹⁹

Il tempo di analisi è un parametro critico, in quanto il sistema reagisce all'aggiunta di cristalli prima con una rapida caduta di conducibilità, che tende poi a diminuire fino a completo allontanamento dell'eccesso. Se il campione è particolarmente ricco di colloidali protettori può impiegare molto tempo prima che ceda una parte consistente dei suoi ioni. Il campione, infatti, può essere ben protetto dalle precipitazioni nel breve periodo. Fondare la conclusione sulla semplice caduta di conducibilità può essere rischioso.⁸

La conducibilità Λ di una soluzione è definita come l'inverso della resistenza elettrica e dipende dalla forma della cella di misura, detta cella conduttimetrica, secondo la seconda legge di Ohm:

$$\Lambda = \frac{\chi \cdot S}{l}$$

dove l è la lunghezza del conduttore, S è l'area della sezione e χ è la conducibilità specifica (l'inverso della resistività) [S/m]. Λ si esprime in Siemens [S].

La cella conduttimetrica è formata da due elettrodi immersi nella soluzione del campione. Spesso il rapporto S/l viene inglobato in una costante K detta costante di cella, che viene determinata nel momento della calibrazione dello strumento con una soluzione a conducibilità specifica nota (KCl 0,02M a 25°C 1413 mS/cm)

I responsabili della conducibilità del vino sono gli ioni caratteristici: in prima approssimazione K^+ , HT^- e Ca^{2+} .

Nel sistema intervengono i seguenti fattori, che è importante conoscere per interpretare il risultato:

- concentrazione degli ioni in soluzione;
- cariche degli ioni;
- velocità di migrazione degli ioni in soluzione;
- temperatura.

Nel sistema in esame interessano soprattutto il primo e l'ultimo parametro.

Nei normali conducimetri, agli elettrodi viene applicata una corrente continua, ma per fenomeni di polarizzazione dell'elettrodo (cioè variazioni dalle condizioni di equilibrio termodinamico) si lavora con corrente alternata da 1 a 2 kHz, in modo da invertire rapidamente la polarità degli elettrodi. In questo modo gli eventuali fenomeni di disturbo si invertono di continuo e le specie, alle frequenze di lavoro, non si scaricano all'elettrodo.

In questo modo lo strumento misura l'impedenza Z della soluzione, che dipende dalla resistenza secondo la relazione

$$Z = \sqrt{R^2 + \frac{1}{\omega^2 \cdot C^2}}$$

dove ω è la pulsazione (funzione della frequenza f della corrente alternata $\omega = 2\pi f$), C è la capacità del circuito ed R è la resistenza.

Il conduttimetro è costruito in modo che ω e C siano molto grandi, quindi $Z \approx R$.

Definendo l'ammettenza A l'inverso dell'impedenza, $A = 1 / Z$, si ottiene $\Lambda \approx A$.

La misura per il test di mini contatto consiste in una misura indiretta, cioè la misura della variazione di conducibilità specifica della soluzione; il valore assoluto è trascurabile.²⁰

Un difetto di questa tecnica risiede nella bassissima riproducibilità del risultato, in quanto la caduta di conducibilità è funzione della velocità di agitazione, della quantità e della granulometria dei cristalli aggiunti, del tempo di contatto e della temperatura.

Questa misura è più rapida rispetto al test a freddo, è quindi preferibile per fornire un risultato in breve tempo, con le dovute cautele alla stabilità sul lungo periodo.

2.5.3 Prodotto di concentrazione

Il metodo è concettualmente molto semplice: confrontare il prodotto di solubilità, in una data condizione di grado alcolico, acido tartarico totale e pH, con il prodotto di concentrazione del vino in analisi.

Molti vini risultano sovrasaturi perché si trovano in condizioni metastabili. Le tabelle in uso nei laboratori sono basate su prove sperimentali su soluzioni modello a -4°C , e poi adattate ai vini: si considerano valide trascurando l'effetto dei colloidali protettori (tabella 6).

Sono applicabili ai vini bianchi secchi ed ai dolci con una correzione in funzione del grado di estratto. Sui vini rossi il sistema non è direttamente applicabile. Il tempo impiegato per questa metodica è in relazione alla tecnica utilizzata per la determinazione del potassio e dell'acido tartarico: dipende dalla metodologia di lavoro del laboratorio e non sempre è rapida.²¹ Il prodotto di concentrazione è stato sfruttato in alcuni studi per valutare la quantità di acido tartarico e potassio presenti prima e dopo l'aggiunta di un nucleante esterno, cioè per misurare la capacità di mantenere il bitartrato di potassio in soluzione.

E' stato mostrato, ad esempio, che il vino barbera è in grado di mantenere in soluzione una quantità di cristalli superiore alla media dei vini rossi.¹⁴

Prodotto di concentrazione	MEDIA BIANCHI	CHARDONNAY	MEDIA ROSSI	BARBERA
senza aggiunta	$16,3 \cdot 10^{-5}$	$18,5 \cdot 10^{-5}$	$27,2 \cdot 10^{-5}$	$32,65 \cdot 10^{-5}$
dopo aggiunta (4 g/L KHT)	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$17,8 \cdot 10^{-5}$	$23,51 \cdot 10^{-5}$

Tabella 5 – Prodotti di concentrazione medi¹⁴

Acido tartar. g/l	pH 2,9	pH 3,0	pH 3,1	pH 3,2	pH 3,3	pH 3,4	pH 3,5	pH 3,6	pH 3,7	pH 3,8
	potassio g/l									
1.050	1.570	1.370	1.220	1.100	1.010	0.950	0.905	0.885	0.880	0.890
1.200	1.375	1.200	1.065	0.985	0.885	0.830	0.790	0.770	0.765	0.775
1.350	1.220	1.065	0.945	0.855	0.785	0.740	0.705	0.685	0.680	0.690
1.500	1.100	0.960	0.855	0.770	0.710	0.665	0.635	0.620	0.615	0.625
1.650	1.000	0.875	0.775	0.700	0.645	0.605	0.575	0.560	0.560	0.565
1.800	0.915	0.800	0.710	0.640	0.590	0.550	0.525	0.515	0.510	0.515
1.950	0.845	0.740	0.655	0.590	0.545	0.510	0.485	0.475	0.470	0.480
2.100	0.785	0.685	0.610	0.550	0.505	0.475	0.450	0.440	0.440	0.445
2.250	0.730	0.640	0.565	0.510	0.470	0.440	0.420	0.410	0.410	0.415
2.400	0.685	0.600	0.530	0.490	0.440	0.415	0.395	0.385	0.380	0.385
2.550	0.645	0.565	0.500	0.455	0.415	0.390	0.375	0.365	0.360	0.365
2.700	0.610	0.530	0.470	0.425	0.390	0.370	0.350	0.340	0.340	0.345
2.850	0.580	0.505	0.450	0.405	0.375	0.350	0.335	0.325	0.325	0.325
3.000	0.550	0.480	0.425	0.385	0.355	0.330	0.315	0.310	0.305	0.310
3.150	0.520	0.455	0.405	0.365	0.335	0.315	0.300	0.295	0.290	0.295
3.300	0.500	0.435	0.385	0.350	0.320	0.300	0.285	0.280	0.280	0.280
3.450	0.475	0.415	0.370	0.335	0.310	0.290	0.275	0.270	0.265	0.270
3.600	0.455	0.400	0.355	0.320	0.295	0.275	0.260	0.255	0.255	0.255
3.750	0.440	0.385	0.340	0.305	0.280	0.265	0.255	0.245	0.245	0.245
3.900	0.420	0.370	0.325	0.295	0.270	0.255	0.240	0.235	0.235	0.240
4.050	0.405	0.355	0.315	0.285	0.260	0.245	0.235	0.225	0.225	0.230
4.200	0.390	0.340	0.305	0.275	0.250	0.235	0.225	0.220	0.220	0.220
4.350	0.380	0.330	0.295	0.265	0.245	0.230	0.220	0.215	0.210	0.215
4.500	0.365	0.320	0.285	0.255	0.235	0.220	0.210	0.205	0.205	0.205

Tabella 6 – Potassio solubile in soluzione di etanolo 12% v/v in funzione di pH e acido tartarico totale⁹

2.5.4 Temperatura di saturazione

La temperatura di saturazione corrisponde alla temperatura alla quale il vino è saturo di bitartrato di potassio. Questa tecnica analitica presenta il forte vantaggio di essere indipendente da diversi fattori, quali la granulometria dei cristalli aggiunti e la velocità di agitazione.¹⁵

I test precedenti sfruttano il fenomeno della cristallizzazione, molto legata a fenomeni cinetici. La temperatura di saturazione, invece, si fonda sulla solubilizzazione di un sale, fenomeno spontaneo, rapido e facilmente ripetibile. La ripetibilità è anche dovuta alla mancanza di attività inibitrice dei colloidali protettori ai fenomeni di solubilizzazione.⁵

Il metodo standard consiste nel misurare la conducibilità specifica del vino in un range di temperatura che comprenda il punto di saturazione. In un primo momento si registra una curva conducibilità – temperatura $\chi(T)$ del vino, ad esempio da 0°C a 30-35°C. La funzione risulta lineare e dipende dalla concentrazione iniziale di sale.

Di seguito si ripete la misura dopo aver addizionato 4 g/L di KHT al campione a bassa temperatura. Il punto di incontro tra le due curve è la temperatura di saturazione del vino. Alle basse temperature il sistema aggiunto di cristalli presenta una conducibilità minore in quanto si verifica una cristallizzazione dovuta allo stato di sovrasaturazione: è necessario attendere che la cristallizzazione sia completa per non commettere errori sulla pendenza delle curve (figura 11).²²

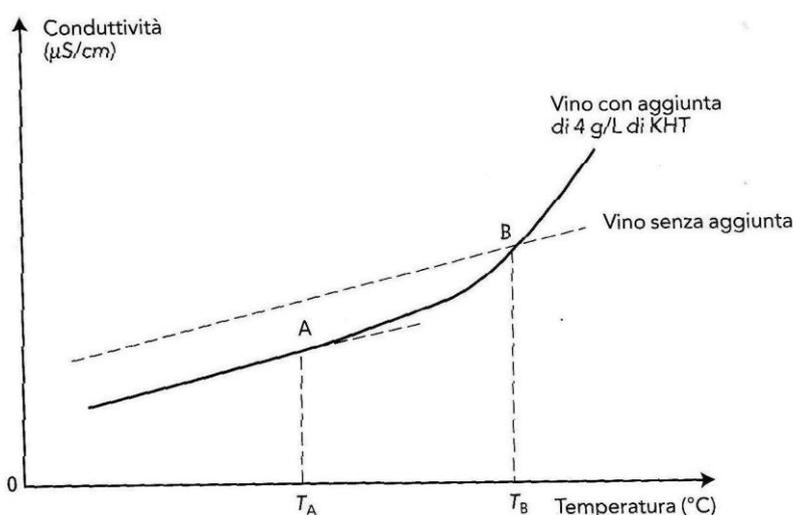


Figura 11- Determinazione della temperatura di saturazione⁵

Da diverse prove sperimentali emerge che la velocità di riscaldamento influisce sull'errore compiuto nella misura: la velocità ideale corrisponde a $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, comportando però tempi di misura inopportuni.

Se la velocità di riscaldamento è maggiore del passaggio del sale in soluzione, l'aumento di conducibilità dovuto alla solubilizzazione viene associato ad una temperatura superiore di quella reale. Si sovrastima quindi il valore, portando ad un errore nella valutazione finale. Come miglior compromesso è stata individuata 0,5°C/min.¹⁵ Tanto minore è la temperatura di saturazione, tanto più il sistema solubilizza facilmente i tartrati a temperatura ambiente.

Una tecnica alternativa, più rapida, permette di determinare la temperatura di saturazione solubilizzando nel vino un eccesso di bitartrato potassico ad una temperatura superiore alla temperatura di saturazione. Esiste, infatti, una relazione lineare tra la temperatura di saturazione e la differenza di conducibilità specifica prima e dopo l'aggiunta di nucleante, a causa dell'incremento delle specie in grado di trasportare cariche elettriche. Attraverso l'equazione di regressione lineare è possibile individuare la temperatura di saturazione del campione.²³

Il metodo presenta delle approssimazioni, ad esempio assume costante la differenza di pendenza tra il campione prima e dopo l'aggiunta. Infatti, riproducendo due rette $\chi(T)$, costruite prima (A) e dopo l'aggiunta di nucleante (B), è possibile stimare la T_{sat} per intersezione tra le due curve.

Il metodo si basa sulla relazione $T_{sat} = Q_1 - \frac{\Delta C}{Q_2}$

L'intersezione corrisponde a:¹⁵

$$T_{sat} = T_{ref} - \frac{\Delta C_{20}}{k^B - k^A}$$

T_{ref} è la temperatura di misura, ΔC_{20} è l'incremento di conducibilità a 20°C, k sono i coefficienti angolari delle rette.

In letteratura sono riportati i valori di Q_2 per 20 e 30°C:^{23,5}

$$T_{sat} = 20 - \frac{\Delta C_{20}}{29,30} \qquad T_{sat} = 29,91 - \frac{\Delta C_{30}}{58,30}$$

L'approssimazione lineare non stima correttamente temperature di saturazione sia perché assume costante la differenza di pendenza tra le curve A e B, sia perché le curve non sono lineari. Per temperature di saturazione inferiori a 15°C, si riscontra l'aumento dell'errore della misura.

E' stata introdotta di recente un'approssimazione quadratico/esponenziale, in quanto la curva A (vino senza aggiunta) può essere espressa, più correttamente, come

$$C^A = a_1 * T^2 + b_1 * T + c_1,$$

e la curva B (vino con aggiunta) con la relazione

$$C^B = a_2 * e^{(b_2 * T)}.$$

I parametri a, b e c sono determinati sperimentalmente in funzione delle conducibilità e delle temperature di misura.

Anche in questo caso la temperatura di saturazione è determinata dall'incontro delle due curve

$$a_1 * T^2 + b_1 * T + c_1 = a_2 * e^{(b_2 * T)}.$$

Risolvendo con un metodo numerico l'equazione, ad esempio con il metodo di bisezione, si determina la temperatura di saturazione. In questo caso si abbandona l'approssimazione di considerare la differenza $k^B - k^A$ costante e diminuisce l'errore per $T_{sat} < 15^\circ\text{C}$, anche se non diviene ancora trascurabile.

L'accuratezza del metodo risulta influenzata dal tempo di contatto, a bassa temperatura, dei cristalli di nucleante con il campione. La conduttività decresce per un certo periodo, anche per ore, fino a raggiungere un valore costante: a questo punto dovrebbe iniziare l'aumento di temperatura per la costruzione della curva B. L'errore si ripercuote più sulla pendenza delle curve che sul valore finale di temperatura di saturazione. ²²

La determinazione della temperatura di saturazione è quindi un metodo valido anche se non rapidissimo. Si dimostra particolarmente adatto per seguire l'andamento di un trattamento di stabilizzazione tartarica, in quanto da una valutazione qualitativa si passa ad una valutazione quantitativa. Si considera inoltre che i vari componenti del vino non interferiscano in questa determinazione. ²⁴

2.5 Tecniche industriali di stabilizzazione

Dal punto di vista impiantistico esistono diverse soluzioni alla stabilizzazione tartarica dei vini.

Il metodo principale si basa sulla limitata solubilità dell'idrogenotartrato di potassio alle basse temperature: allontanando il deposito per filtrazione a freddo il vino risulta resistente alle precipitazioni fino alla temperatura del trattamento. Il risultato si mantiene se la struttura colloidale non subisce profonde modificazioni. Il trattamento a freddo per un periodo prolungato impoverisce la struttura del vino ed è molto costoso: si può sostituire con l'aggiunta di stabilizzanti o l'impiego di scambiatori di ioni o elettrodialisi (nei casi in cui è permesso).

2.6.1 Stabilizzazione a freddo

La tecnica più semplice per stabilizzare un vino consiste nel mantenere a freddo, per un lungo periodo, il prodotto senza insemenzamento di nucleante.

Il processo si compone di tre momenti:

- raffreddamento;
- mantenimento alla temperatura desiderata per diversi giorni;
- filtrazione a bassa temperatura.

La velocità di raffreddamento influenza la dimensione dei cristalli formati: portando velocemente il vino alla temperatura desiderata si favorisce una più completa precipitazione del sale in cristalli di piccole dimensioni, abbassando però l'efficacia della filtrazione successiva. Si tratta di un fenomeno di nucleazione primaria, piuttosto lento e non sempre efficace.

Il tempo di trattamento può variare a seconda delle caratteristiche del vino e si aggira a circa 8-10 giorni per vini bianchi e da una a più settimane per i vini rossi, per i quali la precipitazione è più lenta. E' fondamentale considerare che il raffreddamento prolungato impoverisce la qualità del vino ed è costoso dal punto di vista energetico. Il raffreddamento si imposta in funzione della temperatura di congelamento, che viene stimata con la relazione:

$T_{\text{cong}} = - [(\text{grado alcolico}) / 2] - 1$; comunemente una temperatura standard utilizzata in industria è -4°C .

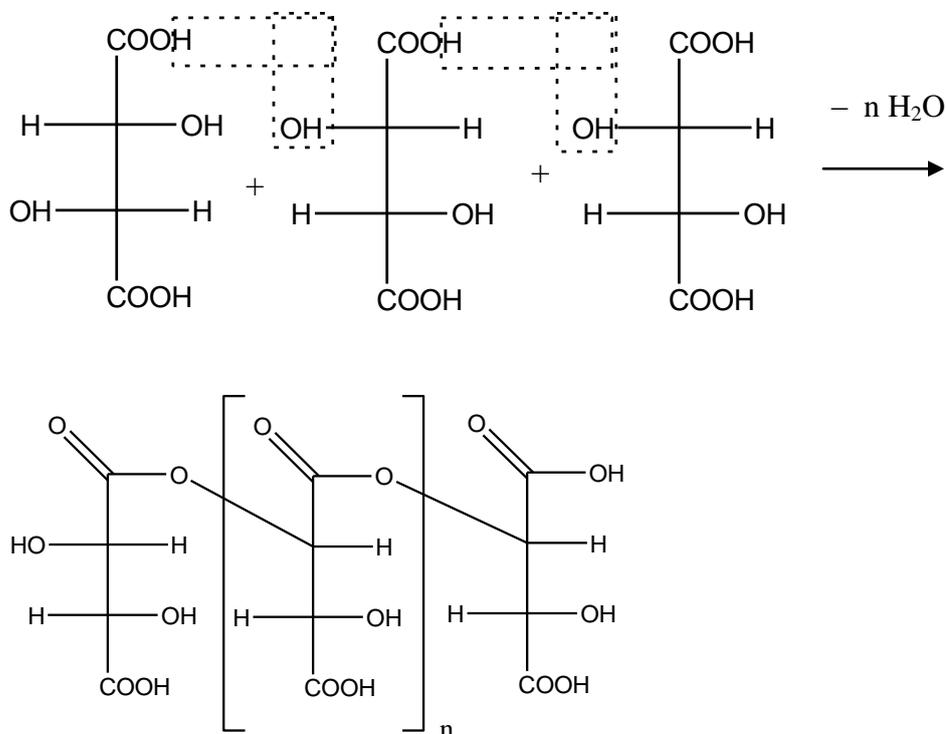
Per velocizzare il processo è stato introdotto l'insemenzamento di cristalli di KHT a bassa granulometria, in quantità di 400 g/hL (4 g/L).

L'insemenzamento permette sia di ridurre il tempo di lavorazione e le temperature (-2°C , 0°C). A stabilizzazione avvenuta, pochi giorni rispetto a settimane, si arresta l'agitazione e si attende il deposito del precipitato. Al termine si filtra a bassa temperatura.⁵

2.6.2 Impiego di acido metatartarico, mannoproteine e gomma arabica

Altre tecniche per stabilizzare il vino nei confronti del bitartrato potassico consistono nell'impiego di sostanze esogene come acido metatartarico. E' estremamente efficace per un periodo di tempo breve, che è funzione della temperatura.

L'acido metatartarico è un poliestere che deriva dall'esterificazione intramolecolare (>40%) dell'acido tartarico. Il livello di esterificazione all'equilibrio è 33%, ma scaldando a 160°C si massimizza l'eliminazione di acqua e si ottiene lo spostamento della reazione verso il prodotto.



L'acido metatartarico blocca l'ingrossamento dei germi di nucleazione sostituendosi ai tartrati nella formazione del cristallo, impedendone l'accrescimento. Il suo impiego è limitato però dalla sua instabilità a temperatura ambiente. Infatti, tende ad idrolizzare per formare acido tartarico, incrementando, invece di neutralizzarlo, il rischio di precipitazione.

Resistenza:

diversi anni a 0°C

1 mese a 25°C

2 anni tra 10°C e 12°C

1 settimana a 30°C

3 mesi a 20°C

poche ore tra 35 e 40°C.

Il suo impiego può essere vanificato dalla temperatura di stoccaggio. I vini rossi possiedono, nella loro struttura, una serie di colloidali protettori che sono in grado di limitare lo sviluppo di cristalli in soluzione.

E' stato notato che vini bianchi affinati in presenza di lieviti divengono stabili alle precipitazioni tartariche: si pensa che ciò sia dovuto alle mannoproteine. Attualmente in commercio esistono degli estratti enzimatici di mannoproteine dalle pareti cellulari del lievito, ottenuti per effetto della β -(1-3) e β -(1-6)-glucanasi.

Le mannoproteine attive nella stabilizzazione tartarica sono quelle fortemente glicosilate, con peso molecolare di circa 40000 u.m.a: in industria vengono purificate e rivendute in polvere. L'eliminazione del tartrato di calcio è più problematica in quanto la precipitazione a freddo del KHT non induce la precipitazione del CaT. La stabilizzazione si rende necessaria con tenori di calcio superiori a 60 e 80 mg/L rispettivamente per vini bianchi e rossi. Attualmente, in caso di rischio, si impiega l'aggiunta di acido metatartarico o acido tartarico racemico, che forma racemato di calcio, altamente insolubile.⁵

La gomma arabica è un colloide macromolecolare composto da una catena principale di D-galattoso e ramificazioni di L-arabinoso, L-ramnosio ed acido glucuronico.

Ha funzione stabilizzante come colloide protettore ed è utilizzato prima dell'imbottigliamento perché rende difficoltose le sedimentazioni di materie instabili.

2.6.3 Resine di scambio ionico ed elettrodialisi

L'uso di resine è estremamente efficace dal punto di vista chimico per allontanare gli ioni in soluzione; infatti il sistema è utilizzato per il trattamento delle acque. Gli ioni più comuni (K^+ , Ca^{2+} e HT^-) vengono allontanati dal sistema attraverso il passaggio del vino in apposite colonne, in cui avviene lo scambio con gli ioni H^+ e OH^- . L'estrema efficacia "chimica" va però a scontrarsi con le profonde modifiche organolettiche a cui il prodotto va incontro, perdendo la sua genuinità e il pH caratteristico.

Le colonne sono costituite da resine di scambio in copolimero stirene-divinilbenzene, funzionalizzato con gruppi scambiatori anionici e cationici. Le modifiche al pH sono sostanziali: si arriva a 1,8 dopo lo scambio cationico e a 7 dopo quello anionico, modificando le caratteristiche del vino (pH tra 2,8 – 4).

La tecnica influenza la genuinità, le caratteristiche e gli equilibri del vino, alterando il prodotto finale.

L'elettrodialisi è un trattamento separativo che si pone lo stesso obiettivo, sfruttando il trasporto degli ioni in un campo elettrico attraverso membrane selettive.

I cationi vengono attratti dal polo negativo, gli anioni da quello positivo, in modo da impoverire il prodotto fino a concentrazioni stabili, cioè minori del prodotto di solubilità.

Dal punto di vista tecnico si utilizzano comparti di spessore 0,3-0,7 mm e si applica una differenza di potenziale di 1 V per cella.

Si generano diverse sezioni di vino diluito e soluzione salina concentrata, raccolti separatamente. Le membrane hanno spessore da 100 a 200 μm e presentano la stessa natura di quelle di scambio ionico, con gruppi solfonici e ammonio quaternari.

Il campo elettrico fornisce la forza per attraversare la membrana, grazie ai gruppi funzionali: il catione che migra più facilmente è il potassio, tra gli anioni il tartrato e l'acetato. Tecnicamente si osserva una diminuzione di acido tartarico, potassio ed etanolo; dal punto di vista sensoriale i vini trattati con elettrodialisi sono giudicati leggermente differenti da quelli stabilizzati a freddo, quindi rimane una tecnica inapplicabile ai vini di qualità.⁵

2.7 Preparazione del campione di analisi

Per ottenere un dato di stabilità tartarica sufficientemente affidabile è necessario che il campione sia rappresentativo della massa in analisi e segua le normali procedure di prelievo.

Occorre porre particolare attenzione all'allontanamento dei germi di cristallizzazione e dei cristalli già formati, che potrebbero alterare la valutazione. I cristalli potrebbero ritornare in soluzione a causa dell'innalzamento di temperatura che subisce il campione prima delle analisi, accrescendo il sistema di ioni potassio e idrogenotartrato rispetto allo stato reale. All'atto del prelievo il campione deve essere filtrato a freddo.

Se poi si prevede di effettuare filtrazioni particolarmente spinte pre-imbottigliamento, è possibile simulare in laboratorio il trattamento con cartucce da microfiltrazione, ricordando però che questa tecnica non eguaglia il trattamento industriale.

E' importante considerare l'effetto della filtrazione sulle caratteristiche chimico-fisiche del vino: in genere questa tecnica si sfrutta per rendere limpido il vino e l'allontanare le particelle estranee. Esiste però anche il rischio di trattenere importanti macromolecole, soprattutto polisaccaridi e polifenoli, con effetti sia sulle proprietà sensoriali sia sulla stabilità tartarica. Sui vini bianchi filtrazioni molto strette (microfiltrazioni e ultrafiltrazioni) effettuate all'imbottigliamento allontanano una minima frazione di polisaccaridi, circa il 10%. Ma ciò sembra presentare ridottissimi effetti sulla stabilità alle precipitazioni. Per i vini rossi invece l'allontanamento di queste sostanze può, in certi casi, generare importanti precipitazioni in bottiglia. E' stato dimostrato che il ruolo principale in tali processi è svolto maggiormente dai polisaccaridi rispetto ai polifenoli.

Per non incorrere in formazione di deposito occorre effettuare delle prove per verificare se la diminuzione di colloidali protettori è tale da rendere instabile il campione.²⁵

Dal pannello di controllo si imposta la misura da effettuare, la temperatura ed il tempo di misura.

In queste prove sono stati confrontati i tempi a 10', 30' e al tempo necessario al completo allontanamento del sale in eccesso, compatibilmente con i tempi di laboratorio.

La caduta di conducibilità viene confrontata con opportune tabelle (tipo tabella 3) e, con l'ausilio dell'esperienza, viene analizzata la curva della cinetica di precipitazione, per stimare in che modo il vino abbia ceduto gli ioni nelle condizioni di misura.

3.3 Temperatura di saturazione e cristallizzazione

Il metodo utilizzato nelle seguenti prove, che è stato illustrato dal dott. Verzelloni Matteo, consulente STEROGLOSS, utilizza il conducimetro precedentemente indicato.

Il lavoro consiste nel ricavare informazioni sullo stato chimico-fisico del vino attraverso la misura della temperatura di saturazione, dell'ampiezza della zona di metastabilità e della temperatura critica di cristallizzazione (definite nel paragrafo 2.3).

La temperatura di saturazione indica il grado di sovrasaturazione del vino: tanto maggiore è il sale disciolto nel campione, tanto più è alta la T_{sat} .

La misura della temperatura di saturazione del vino "talquale" (TST) viene effettuata con il metodo rapido per approssimazione lineare, a temperatura superiore a 20°C in funzione della tipologia (in genere 20°C bianchi "stabili", 25°C rossi "stabili", 30-35°C rossi "strutturati"). Lo strumento restituisce direttamente i valori di TST.

La temperatura critica di cristallizzazione del campione, per definizione, si valuta come $TCC = TST - SSS$, dove SSS è l'ampiezza della zona di metastabilità.

Il parametro SSS viene valutato per differenza tra la temperatura di saturazione stabile (TSS) e la temperatura critica di cristallizzazione alla quale il campione è stato stabilizzato.

Il vino subisce un test di mini contatto a TCC impostata (-4°C), fino a completa cessione del sale (plateau). A questo punto si preleva il campione con una siringa e si filtra con cartuccia filtrante da 5 µm, in modo da allontanare i cristalli formati. In questo modo si ottiene una soluzione di vino stabilizzato a -4°C: su questa si valuta la temperatura di saturazione (TSS).

$$SSS = TSS - (-4^{\circ}\text{C}).$$

La zona di metastabilità viene applicata alla temperatura di saturazione del vino in modo da ricavare la temperatura critica di cristallizzazione del sistema.

$$TCC = TST - SSS$$

Il parametro TSS è minore di TST, in quanto l'allontanamento di sale si traduce in abbassamento di T_{sat} , quindi TCC minori di -4°C non si possono riscontrare.

Per questo motivo il produttore deve stabilire a quale temperatura deve ritenere stabile il prodotto, in modo da ottimizzare la misura: più è vicino a -4°C e più è stabile.

Con il metodo impiegato in questo lavoro si ottiene un quadro completo del sistema in analisi, a scapito però del tempo necessario alle misure, influenzate dal raggiungimento del plateau.

A temperature minori di TCC è possibile che si verifichino delle precipitazioni: può essere un parametro sfruttabile in cantina per conoscere fino a quale temperatura è stabile il prodotto, in funzione anche della temperatura di stoccaggio prevista.

3.4 Prodotto di concentrazione

Questa tecnica prevede la determinazione dei principali parametri che influenzano le precipitazioni tartariche. Sono stati valutati etanolo, pH, acido tartarico titolabile e potassio. Nel laboratorio d'analisi questi parametri vengono stimati attraverso spettroscopia FT-IR. Non occorrono valori precisi sul campione, ma solo un'indicazione valida per la stima della stabilità tartarica. In questo lavoro il calcio non viene considerato in quanto ci si concentra sull'idrogenotartrato di potassio.

Per la misura è stato utilizzato FOSS Winescan FT 120.

I dati individuano la concentrazione di potassio solubile nel sistema in analisi, che viene confrontata con la quantità di potassio realmente presente. Se $K_{\text{reale}} > K_{\text{teorico}}$ il sistema è a rischio precipitazione (tabella 6).⁹

Per i campioni è anche stato determinato il prodotto di concentrazione, per estrarre dei valori indicativi sia per vini bianchi sia rossi. La frazione di ione idrogenotarttrato è valutata attraverso un'interpolazione polinomiale del terzo grado della tabella in figura 3.

Il software Excel fornisce la seguente equazione:

$$\%HT^{-} = -21,081x^3 + 175,33x^2 - 434,52x + 335,73.$$

Nel calcolo delle concentrazioni molari occorre tenere presente che i componenti sono in equilibrio con diverse sostanze in soluzione.

Qualitativamente se il vino rosso risulta particolarmente ricco in acido tartarico e potassio si presta attenzione alla capacità di generare precipitato.

3.5 Accettazione del campione e tecniche di laboratorio

Nel momento in cui è richiesta l'analisi della determinazione tartarica il cliente indica se il campione si trova in refrigerazione e se ha subito filtrazione: questi aspetti guidano il dato interpretivo finale.

Rispetto alla normale prassi di laboratorio, sono state impiegate le seguenti tecniche:

<i>TECNICHE DI ROUTINE</i>	<i>TECNICHE IN STUDIO</i>
Test a freddo -18°C 2 h	Test a freddo -4°C 4-5 gg
Test di mini contatto 10'	Test di mini contatto 10' – 30' – plateau
Potassio solubile	Prodotto di concentrazione - potassio solubile
	TST, TCC e SSS

Sono anche state effettuate prove di microfiltrazione 0,45 µm e di determinazione della dose di stabilizzante su vini bianchi (mannoproteine), con il prodotto LAFFORT MANNOSTAB.

4 **RISULTATI SPERIMENTALI**

Il confronto è stato effettuato su campioni in analisi presso il laboratorio: ai fini della stabilità si possono separare due tipologie, vini bianchi e vini rossi.

Di seguito vengono riportate solo alcune analisi complete per tipologia, a titolo dimostrativo del lavoro svolto, e una tabella riassuntiva dei campioni presi come riferimento.

4.1 Vini Bianchi

4.1.1 cortese – in refrigerazione e microfiltrato

Analisi FT-IR:

Alcol %	pH	H ₂ T (g/L)	K (mg/L)
12,67	3,19	1,99	464

K solubile con 12% alcol: 590 mg/L;

- PC: $[K^+] = 0,01187 \text{ M}$ $[H_2T] = 0,01326 \text{ M}$ $\%[HT^-] = 49,5 \%$

$$PC = 0,01187 * 0,01326 * 0,495 = 7,79 * 10^{-5}$$

- Mini contatto

Tempo - Caduta di conducibilità

$$10' = 33 \mu\text{S/cm} \text{ stabile}$$

$$30' = 38 \mu\text{S/cm} \text{ stabile}$$

$$\text{Plateau} = 38 \mu\text{S/cm} (1600'') \text{ stabile}$$

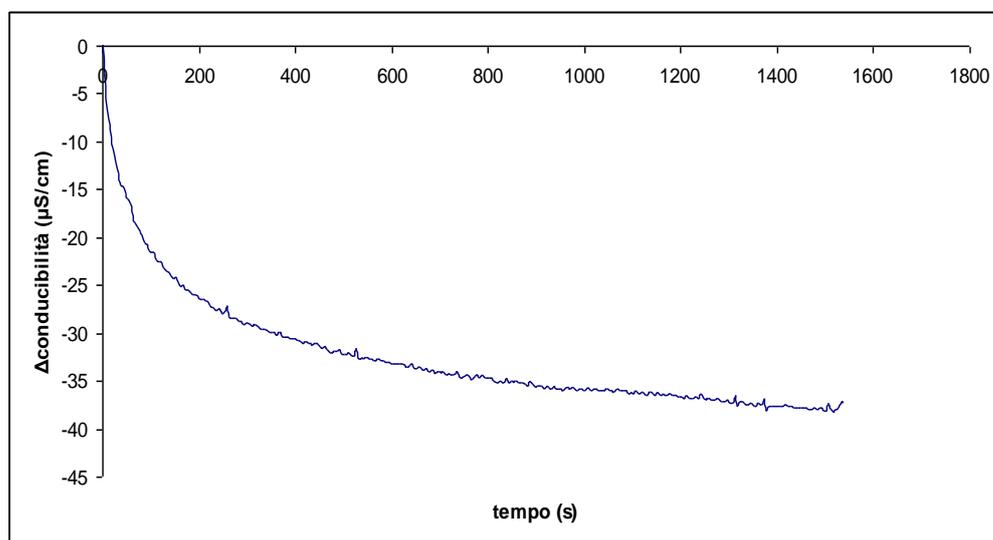


Grafico 1

- Temperatura di saturazione

$$TST = 12,9 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$SSS = 15,1 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$TSS = 11,1 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\underline{TCC = -2,2^\circ\text{C}}$$

- Test a freddo

Il vino è limpido e non presenta precipitato: al microscopio sono presenti limitati e piccoli cristalli.

VALUTAZIONE FINALE

Tutte le tecniche impiegate restituiscono la completa stabilità del campione: anche il prodotto di concentrazione risulta basso. In questo caso, dalla cinetica di precipitazione, il rilascio dei tartrati instabili si verifica rapidamente. La temperatura di saturazione non risulta molto bassa.

4.1.2 uvaggio biancale, sangiovese, chardonnay – non refrigerato, non filtrato

Analisi FT-IR:

Alcol %	pH	H ₂ T (g/L)	K (mg/L)
12,09	3,31	1,72	672

K solubile: 590 mg/L; il campione è sovrasaturo di potassio, quindi è a rischio.

- PC: $[K^+] = 0,01719 \text{ M}$ $[H_2T] = 0,01146 \text{ M}$ $\%[HT^-] = 53,9 \%$

$$PC = 0,01719 * 0,01146 * 0,539 = 10,62 * 10^{-5}$$

- Mini contatto

Tempo - Caduta di conducibilità

$$10' = 45 \mu\text{S/cm} \text{ a rischio}$$

$$30' = 67 \mu\text{S/cm} \text{ instabile}$$

$$\text{Plateau} = 67 \mu\text{S/cm} (1800'') \text{ instabile}$$

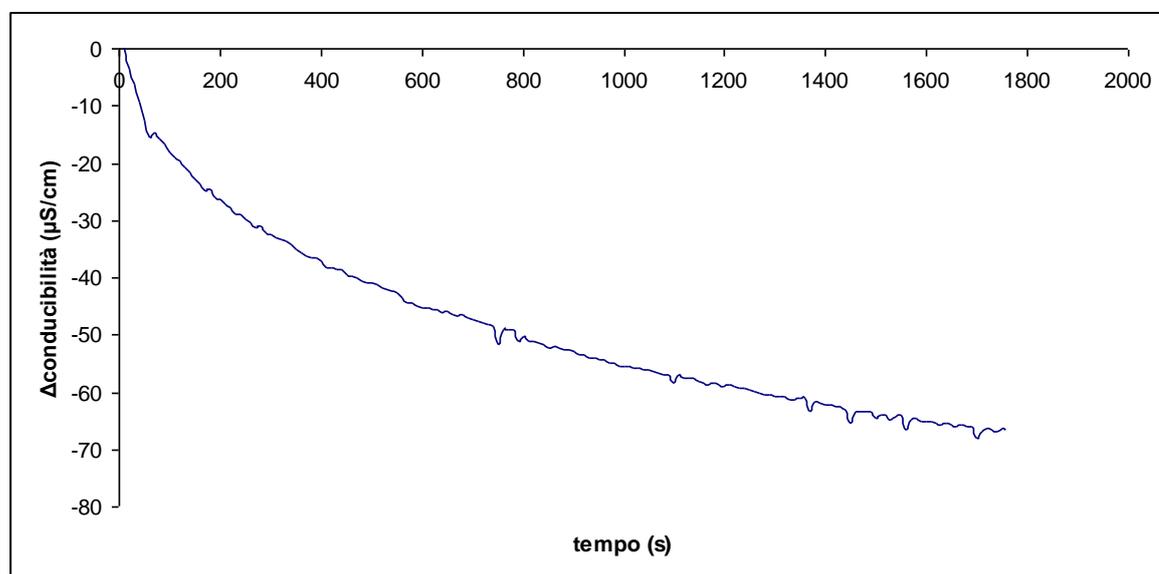


Grafico 2

- Temperatura di saturazione

$$TST = 14,7 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$SSS = 15 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$TSS = 11 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\underline{TCC = -0,3^\circ\text{C}}$$

- Test a freddo

Il campione presenta una leggera torbidità. Al microscopio risultano presenti dei cristalli di bitartrato potassico.

VALUTAZIONE FINALE

Il sistema risulta instabile, presenta una temperatura di cristallizzazione relativamente alta ed una caduta di conducibilità preoccupante. Anche il fondo riscontrato nel test a freddo conferma la valutazione.

4.1.2.1 Prova stabilizzazione con mannoproteine

Su questo campione è effettuata una prova di stabilizzazione con 15 g/hL di mannoproteine. Analisi FT-IR:

Alcol %	pH	H ₂ T (g/L)	K (mg/L)
12,03	3,31	1,65	669

K solubile: 645 mg/L;

- PC: $[K^+] = 0,01711 \text{ M}$ $[H_2T] = 0,01099 \text{ M}$ $\%[HT^-] = 53,9 \%$

PC = $0,01711 * 0,01099 * 0,539 = 10,14 * 10^{-5}$ (per leggera diluizione)

- Mini contatto

Tempo - Caduta di conducibilità

10' = 34 $\mu\text{S/cm}$ stabile

30' = 55 $\mu\text{S/cm}$ a rischio

Plateau = 58 $\mu\text{S/cm}$ (2100'') a rischio

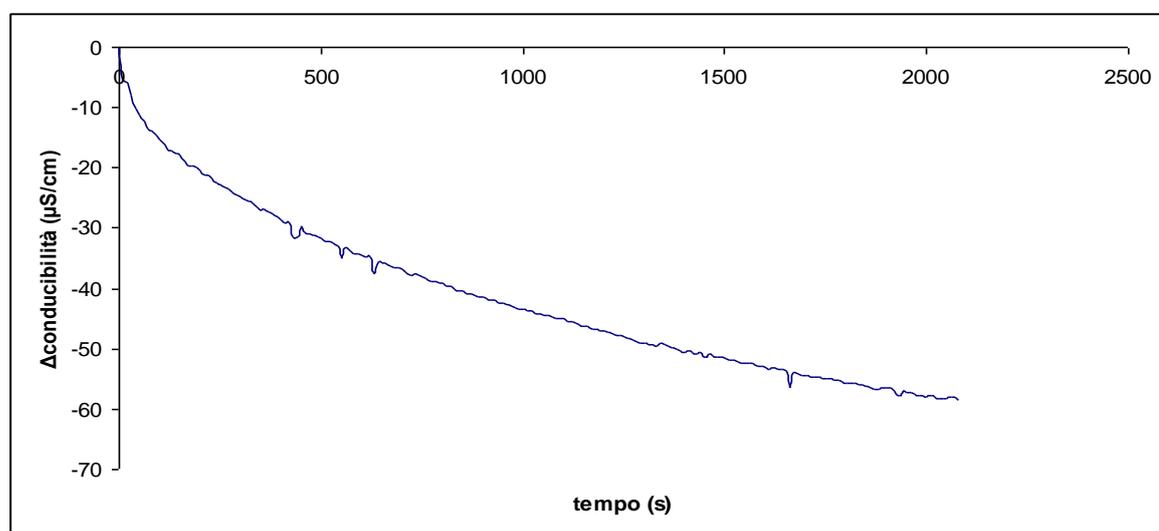


Grafico 3

- Temperatura di saturazione

TST = 13,8 °C

SSS = 17,4 °C

TSS = 13,4 °C

TCC = -3,6°C

- Test a freddo

Il campione risulta limpido; al microscopio sono presenti pochi cristalli.

VALUTAZIONE FINALE

Il trattamento di stabilizzazione non risulta estremamente efficace, senza trascurare il leggero effetto di diluizione causato dall'aggiunta. La caduta di conducibilità diminuisce comunque fino a un valore che si può considerare a rischio e la zona di sovrasaturazione aumenta in modo tale da garantire una TCC inferiore a -3,5°C, quindi alta stabilità.

In questo caso però una semplice isoterma a 10 minuti non indicherebbe il reale stato del campione.

4.1.3 Tabella riassuntiva vini bianchi						Test di mini contatto						
Campione	Etanolo (% v/v)	pH	H ₂ T (g/L)	K (mg/L)	K solubile (mg/L)	10' (μS/cm)	30' (μS/cm)	Plateau (μS/cm)	TST	SSS	TCC	Test freddo
gavi	13,30	3,13	2,22	629	565	stabile (30)	a rischio (49)	a rischio (49)	18,1	17,7	0,4	-
cortese	12,67	3,19	1,99	464	590	stabile (33)	stabile (38)	stabile (38)	12,9	15,1	-2,2	-
cortese	13,66	3,25	2,04	588	565	stabilissimo (20)	stabile (28)	stabile (28)	14,5	16,6	-2,1	-
pigato	13,12	3,38	1,91	845	510	instabile (88)	instabile (103)	instabile (103)	19,4	17,4	2,0	+
vermentino	13,15	3,35	2,52	849	405	instabile (106)	instabile (125)	instabile (125)	22,8	19,1	3,7	+
chardonnay	13,31	3,20	1,97	594	590	a rischio (50)	instabile (61)	instabile (76)	15,7	15,2	0,5	-
cortese	10,89	3,20	1,83	705	640	a rischio (57)	instabile (70)	instabile (82)	11,5	12,4	-0,9	+
moscato d'Asti	4,81	3,20	1,59	948	633	stabilissimo (10)	stabilissimo (22)	a rischio (41)	10,9	14,2	-3,3	-
chardonnay	11,38	3,23	1,23	777	985	stabilissimo (15)	stabilissimo (15)	stabilissimo (15)	12,1	13,2	-1,1	-
biancale- sangiovese- chardonnay	12,09	3,31	1,72	672	510	a rischio (45)	instabile (67)	instabile (67)	14,7	15,0	-0,3	+

4.2 Vini rossi

4.2.1 barbera – non in refrigerazione, non filtrato

Analisi FT-IR

Alcol %	pH	H ₂ T (g/L)	K (mg/L)
15,94	3,43	3,26	1072

- PC: $[K^+] = 0,02742 \text{ M}$ $[H_2T] = 0,02172 \text{ M}$ $\% [HT^-] = 57,4 \%$

$$PC = 0,02742 * 0,02172 * 0,574 = 34,18 * 10^{-5}$$

- Mini contatto

Tempo - Caduta di conducibilità

$$10' = 52 \mu\text{S/cm} \text{ stabile}$$

$$30' = 60 \mu\text{S/cm} \text{ a rischio}$$

$$\text{Plateau} = 66 \mu\text{S/cm} (2300'') \text{ a rischio}$$

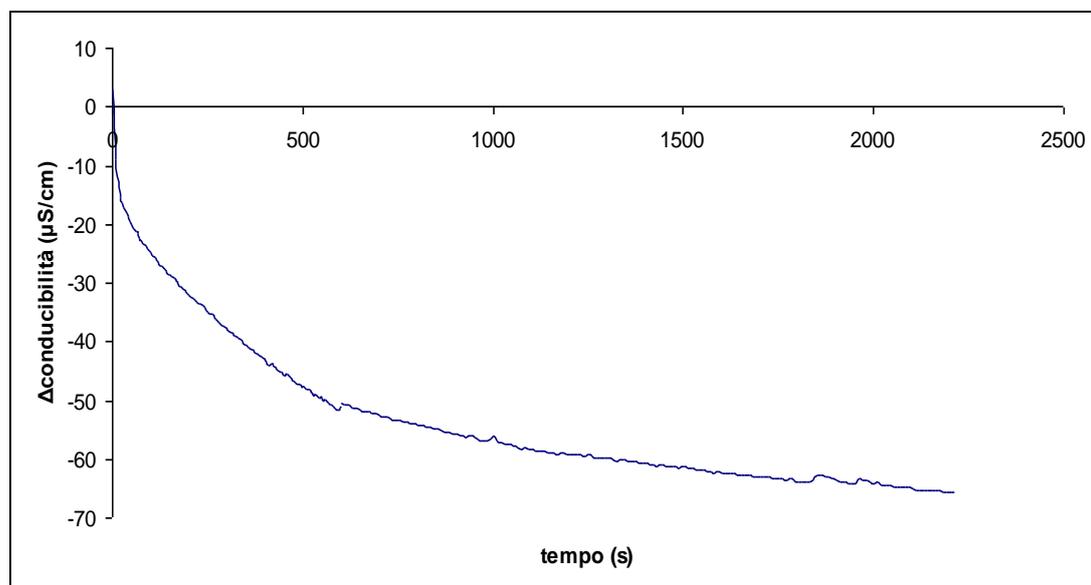


Grafico 4

- Temperatura di saturazione

$$TST = 29,1 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$SSS = 28,8 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$TSS = 24,8 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\underline{TCC = 0,3^\circ\text{C}}$$

- Test a freddo

Nel deposito si riscontra sia materia colorante, sia precipitato cristallino di bitartrato potassico.

VALUTAZIONE FINALE

Il campione è caratterizzato da un elevato stato di sovrasaturazione, rapida cinetica di precipitazione ed alta temperatura di cristallizzazione, quindi è instabile.

4.2.2 barbera – in refrigerazione, non filtrato

Analisi FT-IR

Alcol %	pH	H ₂ T (g/L)	K (mg/L)
13,58	3,42	2,07	921

- PC: $[K^+] = 0,02356 \text{ M}$ $[H_2T] = 0,01379 \text{ M}$ $\%[HT^-] = 57,1 \%$

$$PC = 0,02356 * 0,01379 * 0,571 = 18,55 * 10^{-5}$$

- Mini contatto

Tempo - Caduta di conducibilità

$$10' = 18 \mu\text{S/cm} \text{ } \underline{\text{stabilissimo}}$$

$$30' = 22 \mu\text{S/cm} \text{ } \underline{\text{stabilissimo}}$$

$$\text{Plateau} = 22 \mu\text{S/cm} \text{ (2300'')} \underline{\text{stabilissimo}}$$

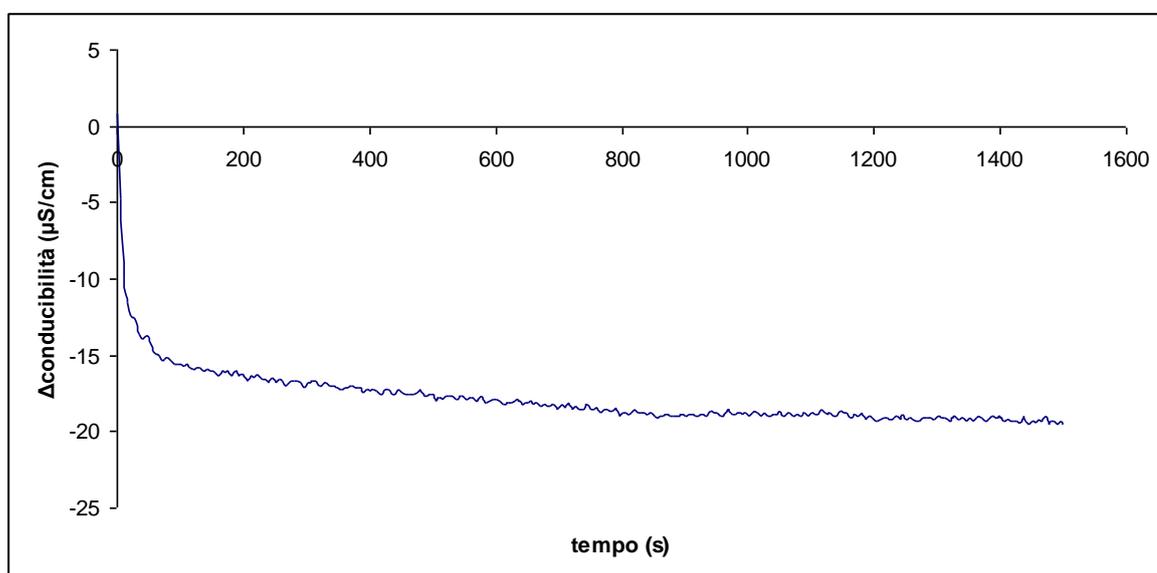


Grafico 5

- Temperatura di saturazione

$$TST = 21,3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$SSS = 25,1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$TSS = 21,1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\underline{TCC = -3,8^\circ\text{C}}$$

- Test a freddo

Si riscontra precipitazione di colore e torbidità della soluzione: al microscopio non si riconoscono cristalli di tartrato.

VALUTAZIONE FINALE

Si riscontra un'instabilità del colore ma non tartarica, proprio causata dalla presenza di colloidali protettori. Si riconosce una rapida cessione di sale, seguita dal plateau. La temperatura di cristallizzazione bassa garantisce la stabilità.

4.2.2.1 Prova filtrazione

Sul campione precedente è stata effettuata una prova di microfiltrazione a 0,45 µm, per valutare l'effetto dei colloidali protettori.

- Mini contatto

Tempo - Caduta di conducibilità

10' = 22 µS/cm *stabilissimo*

30' = 25 µS/cm *stabilissimo*

Plateau = 25 µS/cm (2000'') *stabilissimo*

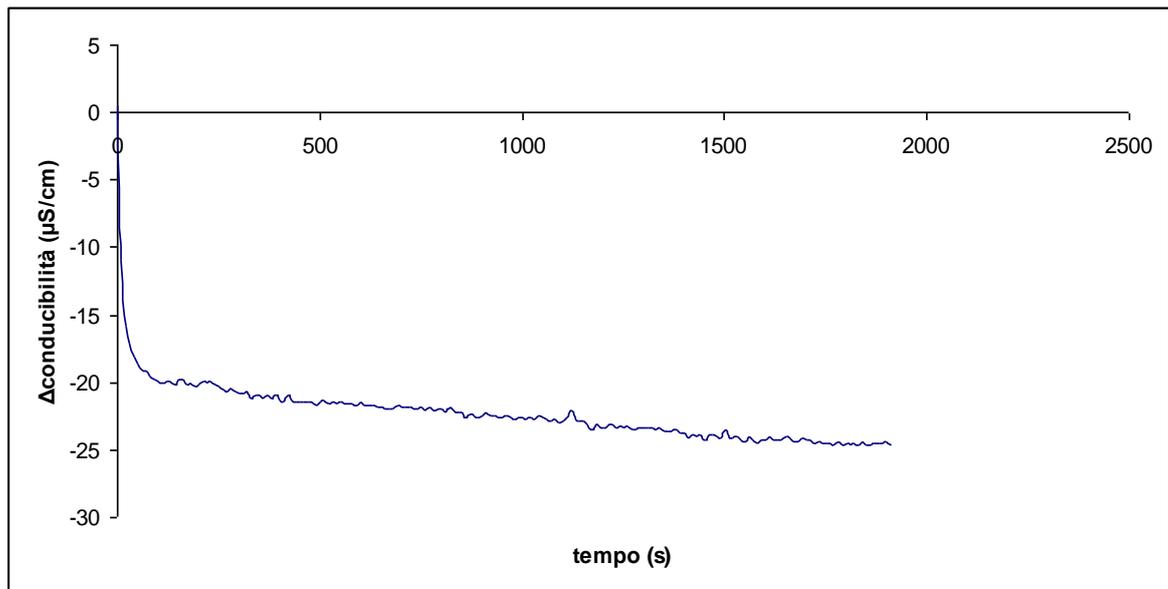


Grafico 6

- Temperatura di saturazione

TST = 21,3 °C

SSS = 25,1 °C

TSS = 21,1 °C

TCC = -3,8°C

- Test a freddo

Al termine del trattamento la soluzione è limpida ed è presente un precipitato di materia colorante sul fondo.

VALUTAZIONE FINALE

La cinetica di precipitazione mostra una leggera tendenza al rilascio di sale, ma ancora insufficiente per definire il campione instabile. La microfiltrazione ha svolto solo azione chiarificante, in quanto probabilmente la frazione colloidale allontanata non governa gli equilibri con i tartrati nel breve periodo. Il campione risulta quindi ancora stabile ed i parametri della temperatura di saturazione non hanno subito variazione.

4.2.3 Tabella riassuntiva vini rossi						Test di mini contatto						
Campione	Etanolo (%v/v)	pH	H ₂ T (g/L)	K (mg/L)	PC *10 ⁻⁵	10' (μS/cm)	30' (μS/cm)	Plateau (μS/cm)	TST °C	SSS °C	TCC °C	Test freddo
dolcetto	12,95	3,52	1,50	1015	15,35	stabilissimo (28)	stabilissimo (38)	stabilissimo (41)	21,6	23,2	-1,6	+
barbera	15,94	3,26	3,26	1072	34,18	stabile (52)	a rischio (60)	a rischio (66)	29,1	28,8	0,3	+
barbera	13,58	3,42	2,07	921	18,55	stabilissimo (18)	stabilissimo (22)	stabilissimo (22)	21,3	25,1	-3,8	-
pinot nero	14,45	3,27	2,64	1100	25,99	stabilissimo (47)	a rischio (63)	a rischio (63)	26,2	26,0	0,2	+
cabernet sauvignon	13,90	3,28	2,87	1004	25,97	stabilissimo (27)	stabilissimo (34)	stabilissimo (44)	25,9	28,6	-2,7	-
barbera	11,86	3,43	1,45	1118	12,66	stabilissimo (28)	stabilissimo (29)	stabilissimo (29)	15,7	19,3	-3,6	-
brachetto	5,30	3,30	1,42	1235	16,02	stabilissimo (37)	stabilissimo (47)	a rischio (61)	18,6	19,1	-0,5	-
barbera	14,08	3,52	1,91	1178	22,71	stabilissimo (25)	stabilissimo (32)	stabilissimo (34)	25,4	26,8	-1,4	-
barolo	13,62	3,50	1,29	1127	14,59	stabilissimo (22)	stabilissimo (32)	stabilissimo (39)	22,2	23,0	-0,8	-
dolcetto	13,90	3,48	2,17	1017	22,00	stabilissimo (20)	stabilissimo (24)	stabilissimo (24)	23,7	26,7	-3,0	-

5 DISCUSSIONE DATI SPERIMENTALI

5.1 Vini bianchi

Per i vini bianchi non emergono problemi rilevanti per quanto riguarda le tecniche analitiche. Risultano utili i dati di potassio solubile, temperatura critica di precipitazione e caduta di conducibilità, dove difficilmente si riscontrano incongruenze. Per questa tipologia di vini la tendenza alla precipitazione si manifesta abbastanza rapidamente per l'assenza di colloidali protettori, rendendo sufficientemente affidabile il giudizio del test di mini contatto a 10 minuti. Si è riscontrata, infatti, una differenza minima nel risultato del test di mini contatto tra 10 e 30 minuti. Se non in casi particolari, il pH dei vini bianchi è sufficientemente basso per limitare le precipitazioni di tartrato di calcio. Le temperature di saturazione dei campioni probabilmente stabili oscillano da 11 a 15°C, mentre per gli instabili da 15 a 22°C. L'ampiezza della zona di metastabilità si riscontra compresa da 12,5 a 19°C, con un valore medio di 15,2°C. Non è possibile confrontare i valori tra diversi campioni in quanto si è notato che vini della stessa tipologia e annata presentano differenze notevoli, che derivano dalla tecnica di produzione e dalla zona di provenienza delle uve. L'efficacia delle mannoproteine sembra risiedere nell'ampliamento della zona di sovraturazione, anche se la prova è limitata ad un solo campione e richiede quindi uno studio più accurato.

Il prodotto di concentrazione, come dato puramente indicativo, oscilla da $8 \cdot 10^{-5}$ a $20 \cdot 10^{-5}$, con valore medio di $11,8 \cdot 10^{-5}$; non sempre un valore molto basso corrisponde ad una situazione di stabilità.

Dalle misure si può verificare che le grandezze riportate devono essere ricondotte allo stato del singolo campione. La valutazione basata sulla temperatura di saturazione restituisce un risultato sterile se si vuole definire con una sola analisi lo stato del vino, conducendo talvolta a sovrastimare la stabilità. Questa tecnica presenta il vantaggio di essere puramente quantitativa ed esprimere con precisione la temperatura oltre la quale il vino è stabile.

5.2 Vini rossi

Sui vini rossi emerge una maggiore difficoltà nell'analisi della stabilità, in virtù delle facoltà protettive dei colloidali naturali nei confronti delle precipitazioni. Nel presente studio è emerso che per ottenere un giudizio "rapido" dalla caduta di conducibilità occorre effettuare il test per almeno 30 minuti e, in casi di indecisione, proseguire ulteriormente, ricordando che in letteratura i tempi indicati sono maggiori. L'analisi della curva conducibilità-tempo aiuta a stimare un'ulteriore diminuzione di stabilità o raggiungimento dell'allontanamento completo dell'eccesso instabile.

Il test a freddo si è dimostrato utile in quanto valuta contestualmente anche l'instabilità della materia colorante, che tende a precipitare a basse temperature.

Si nota che in media le temperature di saturazione superano i 22°C, anche per campioni individuati stabili da tutte le prove. Esistono delle incongruenze legate al tempo per il test di mini contatto. Aumentando il tempo non sempre il giudizio associato cambia sensibilmente. Nella prova i tempi sono stati comunque limitati.

Il prodotto di concentrazione è stato riportato a causa dell'assenza di tabelle per individuare il potassio solubile; si tratta di un valore fortemente indicativo. Si riscontra particolarmente elevato anche in vini stabili, a causa delle condizioni già specificate, soprattutto se caratterizzati da un alto contenuto polifenolico. Il valore medio risulta essere $20,80 \cdot 10^{-5}$. I pH oscillano tra 3,3 e 3,5, zona ad alta percentuale di ione idrogenotartarato. Rispetto ai vini bianchi le curve del test di mini contatto presentano una maggiore difficoltà nel raggiungimento del plateau, a causa della lenta cessione della frazione instabile. Non in tutti i casi si è raggiunta la completa cessione del sale a causa dei tempi incompatibili con il lavoro effettuato in laboratorio.

L'ampiezza della zona di metastabilità oscilla da 19 a 28°C, in funzione delle caratteristiche di ogni campione e sono superiori a quelle dei vini bianchi sempre in ragione del contenuto di colloidali protettori. Anche in questo caso i valori delle temperature di saturazione non sono direttamente riconducibili alla stabilità tartarica come unica analisi, ma sono uno strumento utile per la conoscenza dello stato del vino.

Nella prova di filtrazione non si riscontra un netto cambiamento della stabilità del campione in quanto, probabilmente, non sono stati rimossi quei polisaccaridi e polifenoli responsabili della resistenza alla precipitazione.

6 CONCLUSIONI

Dal confronto delle diverse tecniche impiegate per la determinazione della stabilità tartarica emergono i seguenti problemi:

- tempi di analisi, soprattutto nel test di mini contatto;
- raggiungimento del plateau per la valutazione della temperatura critica di cristallizzazione;
- importanza dell'esperienza dell'operatore nell'interpretazione dei risultati.

L'eventuale introduzione della misura della temperatura critica di cristallizzazione come analisi di routine è da escludere per il laboratorio che analizza molti campioni ogni giorno in quanto mantiene inutilizzabile il conducimetro per un tempo elevato.

Il risultato, inoltre, è affidabile solo se si raggiunge effettivamente la completa cessione del sale a bassa temperatura, condizione che può richiedere anche diverse ore di trattamento.

Come già indicato la valutazione della temperatura di saturazione del vino fornisce un dato povero di informazioni sulla stabilità considerata come singola analisi, ma può essere rilevato rapidamente (circa 15 minuti), e deve essere valorizzato per la conoscenza dell'ampiezza della zona di metastabilità. Queste analisi risultano estremamente valide per seguire un processo di stabilizzazione rispetto alla valutazione vera e propria, e non sono interessate da fenomeni interferenti.

Dato che la zona di metastabilità rimane invariata durante la stabilizzazione (eccetto per filtrazioni molto strette), in questi casi la misura si può limitare alla variazione della temperatura di saturazione fino al valore che comporta una temperatura di cristallizzazione desiderata (la minore possibile).

Il test a freddo riporta, dopo diversi giorni, la reale risposta del campione dopo la refrigerazione, e risulta essere una prova affidabile, anche se inadatta a fornire risposte rapide.

Il potassio solubile risulta utile per una caratterizzazione rapida (alcuni minuti in questo laboratorio), ma sfruttabile solo per i vini bianchi, attraverso la valutazione del potassio solubile.

Nel test di mini contatto il valore di caduta di conducibilità a 10 minuti per i vini bianchi si è dimostrato rappresentativo: per i vini rossi invece risulta una limitazione. Nello studio della tempistica occorre considerare il tempo impiegato dal conducimetro per raffreddare il campione a -4°C , circa 700-800 secondi, da sommare ai 10 o 30 minuti della misura vera e propria. Ogni tecnica sfrutta caratteristiche diverse ed ognuna inquadra un particolare stato del campione.

Occorre tenere presente che per valutare la stabilità tartarica di un vino occorre conoscere le caratteristiche in dettaglio, quindi maggiori sono le informazioni a disposizione e più affidabile risulta l'interpretazione, basata anche sull'esperienza dell'operatore.

In conclusione la stabilità di un vino resta quindi ancora una determinazione interpretativa, che si avvale però di tecniche più precise e meno dipendenti dai fattori esterni. Per vini bianchi si riscontrano difficoltà minori a valutare la capacità a generare deposito mentre, per i vini rossi, è necessario sempre considerare sempre la resistenza intrinseca alle precipitazioni.

7 RINGRAZIAMENTI

Per questo lavoro voglio ringraziare sentitamente il prof. Costa Luigi, l'enologo Manera Paola e tutto lo staff SINERGO. Ringrazio inoltre il consulente STEROGLOSS dott. Verzelloni Matteo, per la disponibilità dimostrata nella spiegazione del funzionamento dello strumento, della teoria e delle tecniche più adatte da impiegare per minimizzare gli errori. Infine il ringraziamento va a Voglino Floriana per la correzione sintattica dell'elaborato.

8 BIBLIOGRAFIA

- [1] Zeppa G., *Appunti corso tecnologia enologica*, tratto dal sito <<http://www.personalweb.unito.it/giuseppe.zeppa/file%20pdf/vino5.pdf>>
- [2] Ribéreau-Gayon P., Dubourdieu D., Donèche B., Lonvaud A., *Trattato di enologia I*, Edagricole, Bologna, 2004
- [3] Gho P., Ruffa G., *Il piacere del vino*, Slow Food Editore, Bra (CN), 1993
- [4] Berta P., *La stabilità dei vini – qualche elemento teorico*, tratto da <<http://www.oicce.it/sito/st/stindice.html>>
- [5] Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D., *Trattato di enologia II*, Edagricole, Bologna, 2004
- [6] Zoeklein, B. W., *A review of potassium bitartrate stabilization of wines*, Virginia Cooperative Extension Service: Publication 463-013: Blacksburg, VA: Virginia Cooperative Extension., 1988
- [7] Gerbaud V., Gabas N., Blouin J., Laguerie C., *Nucleation studies of potassium hydrogen tartrate in model solutions and wines*, Journal of Crystal Growth, 1996, 166, pag 172
- [8] Verzelloni M., *La instabilità tartarica – criteri innovativi per il controllo di processo*, presentazione CRIOSMALL, 2006
- [9] De Rosa T., *Tecnologia dei vini bianchi*, Edizioni Aeb Brescia, 3° edizione, 1993
- [10] Wikipedia: Sistema Cristallino, tratto da <http://it.wikipedia.org/wiki/Sistema_cristallino>
- [11] Lockwood D.J., Labbé H.J., Gardner G.J., *Spectroscopic Analysis of Wine Crystals*, Am. J. Enol. Vitic., 1984, 35, pag.178
- [12] Wikipedia: Metastabilità, tratto da <<http://it.wikipedia.org/wiki/Metastabilit%C3%A0>>
- [13] Ferreira R.B., Picarra-Pereira M.A., Monteiro S., Loureiro V.B., Texeira A.R., *The wine proteins*, Trends in Food Science & Technology, 2002, 12, pag. 230
- [14] Berg, H. W. & Akiyoshi, M., *The utility of potassium bitartrate concentration product values in wine processing*. American Journal of Enology and Viticulture, 1971, 22, pag.127
- [15] Cameira dos Santos P., Goncalves F., De Pinho M.N., *Optimization of the method for determination of the temperature of saturation of wine*, Analytica Chimica Acta, 2002, 458, pag. 257
- [16] Dunsford and Boulton, *The kinetics of potassium bitartrate crystallization from table wines. I. Effect of particle size, particle surface area and agitation*, Am. J. Enol. Vitic., 1981, 32, pag.100
- [17] Delfini C., *Scienza e tecnica di microbiologia enologica, appendice II*, edizioni <<il lievito>>, 1995
- [18] Steroglass, *Manuale dell'utente CRIOSMALL*
- [19] Dharmadhikari M., *Cold stabilization by contact process*, Vineyard and Vintage view, 1998, 13, pag 5
- [20] Cozzi R., Protti P., Ruaro T., *Elementi di analisi chimica strumentale*, Zanichelli, 1998
- [21] Garcia-Ruiz J.M., Alcantara R., Martin J., *Evaluation of wine stability to potassium hydrogen tartrate precipitation*, Am. J. Enol. Vitic., 1991, 42, pag. 336
- [22] Narciso D., Fernandes C., Cameira dos Santos, P., Pinho, M. N., *New method for estimation of the potassium hydrogen tartrate saturation temperature of Port wines*, American Journal of Enology and Viticulture, 2005, 56, pag. 255

- [23] Wurdig G., Muller T., Friedrich G., Bull. OIV, 1982, 613 pag. 220
- [24] Goncalves F., Fernandes C., Cameira dos Santos P., de Pinho M.N., *Wine tartaric stabilization by electro dialysis and its assessment by the saturation temperature*, Journal of Food Engineering, 2003, 59, pag.229
- [25] Goncalves F., Fernandes C., de Pinho M.N., *White wine clarification by micro/ultrafiltration: effect of removed colloids in tartaric stability*, Separation and Purification Technology, 2001, 22-23, pag.423
- [26] Appunti personali del corso Chimica Enologica, ITAE "Umberto I" Alba, anno 2003/2004
- [27] Hanna instruments- *manuale di istruzioni fotometro per l'analisi dell'acido tartarico dei vini*. Tratto dal sito <<http://www.hanna.it/struct/catalogo/manuali/pho/man83748ir1.pdf>>