

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria Química

**Títol: Automatització del procés de fermentació
alcohòlica en la producció de vi blanc**

Document: Memòria

Alumne: Yacu Moana Vergara Garcia

Tutor: Roberto Juan Aguado Garcia

Departament: Enginyeria Química, Agrària i
Tecnologia Agroalimentària

Àrea: Enginyeria Química

Convocatòria (mes/any): Setembre/2023

ÍNDEX DE CONTINGUT BREU

1. RESUM		1
2. PARAULES CLAU		2
3. MOTIVACIÓ		3
4. OBJECTIUS		4
5. INTRODUCCIÓ		5
6. MATERIALS I MÈTODES		20
7. RESULTATS		36
8. DISCUSSIÓ		49
9. CONCLUSIONS		56
10. PRESSUPOST I PLANIFICACIÓ		57
11. BIBLIOGRAFIA		63

ÍNDEX DE CONTINGUT

1. RESUM		1
2. PARAULES CLAU		2
3. MOTIVACIÓ		3
4. OBJECTIUS		4
5. INTRODUCCIÓ		5
5.1. LA INDÚSTRIA DEL VI A ESPANYA		5
5.2. PRODUCCIÓ DE VI A ESCALA INDUSTRIAL		6
5.2.1. <i>La vinya</i>		8
5.2.2. <i>La verema</i>		9
5.2.3. <i>Desrapat</i>		11
5.2.4. <i>Primers additius</i>		11
5.2.4.1. El SO ₂		11
5.2.4.2. Els enzims		13
5.2.5. <i>Premsatge</i>		14
5.2.6. <i>Condicionament del most</i>		15
5.2.7. <i>Fermentació alcohòlica</i>		15
6. MATERIALS I MÈTODES		20
6.1. DISSENY SIMPLIFICAT DEL FERMENTADOR		20
6.1.1. <i>Capacitat de producció</i>		20
6.1.2. <i>Volum del fermentador</i>		20
6.1.3. <i>Geometria</i>		21
6.1.4. <i>Agitació</i>		22
6.1.5. <i>Material de construcció</i>		24

6.1.6. <i>Sistema de refrigeració/calefacció</i>	25
6.2. MODEL CINÈTIC DE LA FERMENTACIÓ ALCOHÒLICA	27
6.2.1. <i>Validació qualitativa del model</i>	29
6.2.2. <i>Identificació i estimació de paràmetres del model</i>	31
7. RESULTATS	36
7.1. RESOLUCIÓ DEL MODEL DE MALHERBE	36
7.2. OPTIMITZACIÓ	40
7.3. SISTEMA DE CONTROL	42
7.3.1. <i>Variables a controlar</i>	42
7.3.2. <i>P&ID</i>	46
7.3.3. <i>Estratègia de control</i>	47
7.3.4. <i>Diagrama de contactes</i>	48
8. DISCUSSIÓ	49
8.1. MODEL DE MALHERBE	49
8.2. OPTIMITZADOR	52
8.3. POSSIBLES MILLORES	55
9. CONCLUSIONS	56
10. PRESSUPOST I PLANIFICACIÓ	57
10.1. MÀ D'OBRA	57
10.2. RECURSOS	57
10.3. MATERIALS	58
10.4. TOTAL	58
10.5. ESCALABILITAT	59
10.6. COST AMBIENTAL	59
10.7. PLANIFICACIÓ	61
10.7.1. <i>Diagrama de Gantt</i>	62
11. BIBLIOGRAFIA	63

1. RESUM

En aquest estudi, vam presentar una estratègia d'automatització per a la fermentació alcohòlica en la producció de vins blancs i rosats. Inicialment, vam seleccionar un model matemàtic per descriure el comportament del llevat i anticipar el seu desenvolupament. Aquest model tenia com a objectiu permetre la presa de decisions anticipades per abordar possibles problemes. La validació del model amb dades de fermentacions reals va mostrar una relativa fidelitat a la realitat, encara que es van observar discrepàncies en situacions de canvis bruscos de temperatura o fermentacions extremes (molt ràpides o lentes). El model també va estar dotat d'un sistema d'optimització de variables per trobar les millors consignes pel procés.

En segon lloc, vam desenvolupar un sistema d'automatització que incloïa controladors, sensors i actuadors. Les variables crítiques controlades en aquest procés abastaven la temperatura, els nivells de sucre i la conductivitat. Amb l'ajuda d'un diagrama de contactes, vam assolir la plena automatització del procés juntament amb el model, controladors, sensors i actuadors.

Tot i els resultats prometedors, el sistema encara presenta àrees de millora, com l'optimització de la temperatura i la implementació del model en un controlador. Malgrat això, aquest estudi ofereix una solució innovadora per al control de la fermentació alcohòlica en la producció de vins blancs i rosats, amb el potencial d'avançar en l'optimització del sistema en el futur.

2. PARAULES CLAU

A continuació, es presenten les paraules clau rellevants per aquest treball:

1. Producció de vi
2. Fermentació alcohòlica
3. Model matemàtic
4. Optimització
5. Nitrogen assimilable
6. Població de llevat
7. Glucòlisis
8. Síntesi
9. Dinàmica
10. Identificació
11. Temperatura
12. Isotèrmic
13. Anisotèrmic
14. Validació
15. Estimació

3. MOTIVACIÓ

Aquest treball va sorgir de la meva immersió en el món de l'enologia a través de la col·laboració amb el meu tiet, Miguel Angel, qui treballa com a enòleg en una gran bodega a la zona d'Ostrov, Romania. Aquesta oportunitat va sorgir quan la bodega va necessitar assistència i el meu tiet em va contractar per introduir-me en la producció de vins a gran escala.

Aquesta experiència no va ser senzilla, ja que vaig enfrontar diverses barreres, com l'idioma. La zona rural on es trobava la bodega no estava familiaritzada amb l'anglès ni altres llengües estrangeres, i el dialecte local complicava molt la comunicació. A més, la bodega estava mancada de tecnologia, amb moltes de les operacions registrades en paper. Una de les meves tasques principals va ser implementar sistemes per millorar la recopilació de dades i establir un sistema d'ordres de treball per millorar el control de les fermentacions i altres processos.

Amb el temps, vaig veure com la feina es tornava més intensiva, amb jornades laborals de 12 hores durant sis dies a la setmana durant la temporada de verema. Durant aquest període, vaig prendre consciència de dues qüestions importants. En primer lloc, les fermentacions alcohòliques són processos complexos amb moltes variables difícils de controlar i resultats subjectius com el gust i l'olor dels vins. En segon lloc, vaig notar que la indústria vinícola, en general, estava poc modernitzada, amb moltes bodegues que encara empraven processos manuals i repetitius en l'elaboració del vi.

Aquestes experiències van encendre la meva motivació per aquest treball i em van portar a qüestionar si hi havia eines que podrien millorar el control de les fermentacions alcohòliques en aquesta indústria tan tradicional.

4. OBJECTIUS

L'objectiu general d'aquest projecte és desenvolupar i implementar un sistema d'automatització per a la fermentació alcohòlica de vins blancs i rosats amb l'objectiu de millorar el control en temps real, així com l'eficiència i la reproductibilitat d'aquest procés. L'objectiu específic d'aquest treball és:

1. Desenvolupar un model de predicció en temps real per a la fermentació alcohòlica, que permeti anticipar i controlar les variacions del procés.
2. Integrar un sistema de control automatitzat que ajusti i reguli els paràmetres crítics de la fermentació, com ara la temperatura, les addicions de nutrients i l'agitació, per garantir un procés òptim i reproducible.
3. Implementar un sistema de monitoratge i alerta per identificar i prevenir desviacions significatives en el procés de fermentació, garantint una resposta immediata davant de possibles problemes.
4. Validar el sistema mitjançant dades recopilades de fermentacions reals, assegurant-ne la precisió i la fiabilitat.
5. Avaluar l'eficiència del sistema automatitzat en termes de reducció de costos i estalvi de temps, amb l'objectiu de demostrar els seus beneficis pràctics.
6. Explorar futures àrees de millora i expansió del sistema, com ara la seva integració en altres etapes del procés de producció o la seva adaptació a diferents tipus de vins, amb l'objectiu de continuar millorant la producció vinícola en el futur.

5. INTRODUCCIÓ

5.1. LA INDÚSTRIA DEL VI A ESPANYA

La indústria del vi és un dels sectors més rellevants als països mediterranis. A Espanya el sector vinícola és una part molt important no solament de l'economia del país, sinó també de la societat i la cultura.

El nostre país el 2021 comptava amb 1 milió d'hectàrees de vinyes per la producció de vi, aproximadament un 15% del total mundial convertint-se així en el país amb més extensió de vinyes. La producció anual el 2021 va ser de 35,5 milions de litres de vi convertint a Espanya en el tercer productor mundial de vi.

Respecte al sòl i al clima de la península, es veu una molt bona zona de cultiu de vinyes, gràcies principalment al clima mediterrani el qual està caracteritzat per molt de sol, hiverns freds i estius calents. Per altra banda, en haver-hi una gran extensió de territori amb vinyes el clima arreu del territori té petits canvis que donen climes ideals per diferents varietats de vi. Des de l'elegància dels vins de Rioja, fins als vins catalans, a Espanya es conta amb més de 600 varietats natives tot i que el 80% del vi produït s'elabora amb 20 varietats, entre les quals destaquen: Tempranillo, Albarinyo, Garnatxa...

Si més no, el vi contribueix a la nostra imatge com a país fent-nos així una clara atracció turística, sector el qual és el motor més gran econòmic d'Espanya. La cultura vitícola ha estat ben arrelada en la nostra societat, convertint-se així en una beguda per acompanyar menjars tradicionals com les tapes en bars i tavernes de tot el territori amb una clara tendència social. («Vino de España», 2022).

En resum, el vi espanyol és conegut arreu del món per la seva qualitat i diversitat. Les diferents regions vinícoles d'Espanya ofereixen una gran varietat de vins amb gustos, aromes i personalitats úniques. Sigui quina sigui la teva preferència, segur que hi ha un vi espanyol que et satisfarà.

5.2. PRODUCCIÓ DE VI A ESCALA INDUSTRIAL

La producció de vi, coneguda com a vinificació, és un procés que es remunta a temps immemorables i que ha evolucionat contínuament fins als nostres dies. A través de la disciplina de l'enologia, s'ha buscat millorar aquests procediments per obtenir la màxima qualitat del producte final. La indústria vinícola es pot dividir en dues grans categories: la producció de vins sense gas carbònic, com els vins blancs, negres i rosats, i la producció de vins escumosos, com el cava i el xampany.

Dins de la producció de vins sense gas carbònic, es poden utilitzar diferents processos en funció del tipus de vi que es desitja obtenir. El processament de la verema per a vins negres implica treballar les raïms amb la pell i les branques, sense premsar-les, mentre que en la producció de vins clars, com el vi blanc o el vi rosat, es separen la pell, les llavors i altres components de la verema mitjançant el premsatge (Peynaud, 1984)

En aquest estudi, es posarà èmfasi en la producció de vins clars, un procés delicat i atractiu des del punt de vista de l'enginyeria química. A continuació, s'explicaran els diferents processos de la etapa productiva del vi, destacant les variables d'interès en cadascuna de les fases. Es donarà especial rellevància a l'etapa de la fermentació alcohòlica del most. També s'inclourà un petit diagrama de flux per a proporcionar una visió general del procés productiu del vi blanc.

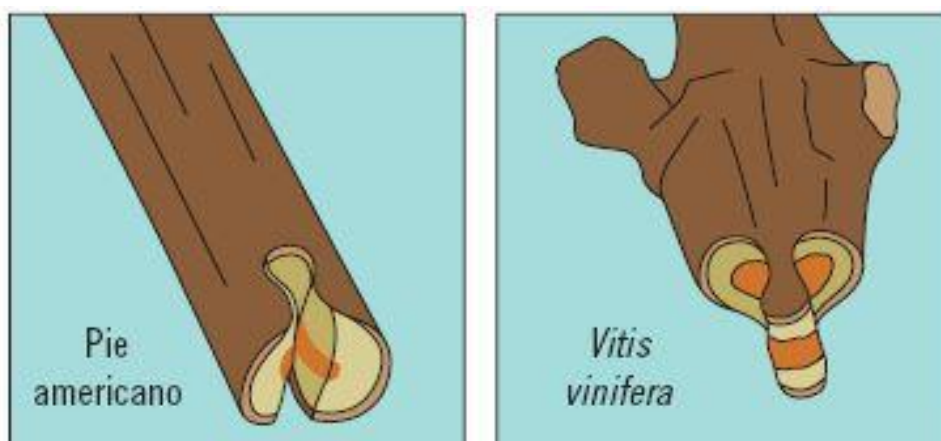


Figura 1. Diagrama del procés productiu del vi.

5.2.1. La vinya

El raïm és l'ingredient essencial per l'elaboració de vi, és el fruit de les vinyes i normalment es troben agrupats els raïms. Imprescindible per cuidar la qualitat del raïm a la vinya com els productes (insecticides) que s'utilitzen per protegir el raïm de les plagues, ja que tot això passarà després directament al most que s'obindrà del raïm.

Les vinyes pertanyen al gènere *vitis*. Algunes d'aquestes són molt utilitzades en vinificació com la *vitis vinifera*, mentre que d'altres ven bé ni s'utilitzen. Actualment, tenim una mena d'híbrids entre diferents vinyes a causa d'una plaga coneguda com a Fil·loxera que va afectar Europa a mitjans del segle XIX. A causa de l'alta comercialització durant aquestes èpoques es van voler importar vinyes americanes a Europa fet que va donar pas a què un petit insecte originari de la costa est dels Estats Units, família dels pulgons, arribés a Europa. Aquest insecte viu com a paràsit durant tot el seu cicle vital a les arrels de la vinya i va consumint des de l'interior a la planta fins a exterminar-la. Tant seria va ser aquesta plaga que es diu que va estar a punt d'extingir les vinyes d'Europa. La solució definitiva a aquesta plaga va sorgir per aprofitar-se de la immunitat d'altres varietats de vinyes com la *vitis americana* autòctones de la zona on provenien aquests pulgons. Es va crear una mena de "peus" d'altres varietats immunes a la plaga que s'incertaven (Il·lustració 1) en la mateixa vinya per tal que el sistema d'arrels fos resistent a la fil·loxera. Actualment, pràcticament totes les vinyes del món estan plantades amb aquest sistema conegut com a peu americà i és per això que les varietats de vinyes actualment es consideren híbrides. (Cantide, s.d.)



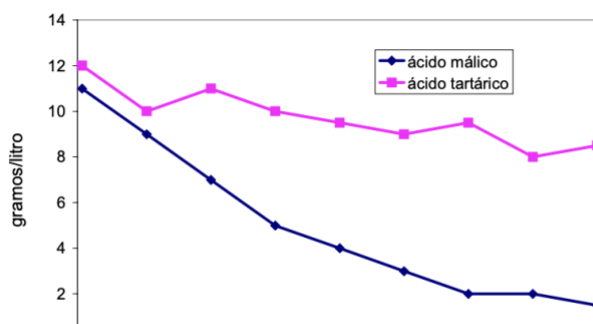
Il·lustració 1. Esquema on es mostra com es fa l'incert entre la varietat *vitis vinifera* i la varietat *vitis americana* per tal de combatir la plaga de fil·loxera. (Cantide, s.d.)

5.2.2. La verema

Una de les tasques més delicades en el procés de la producció de vi és la tria del moment quan collir el raïm. És imperatiu que el moment sigui l'òptim possible, ja que des del moment en què es cull el raïm les propietats d'interès com el sucre o l'àcidesa no poden millorar. A més s'ha de considerar que en grans plantacions la capacitat de recol·lecció és un paràmetre a considerar, ja que com és obvi, no es pot collir tot el raïm en un sol dia quan es parla de moltes hectàrees. Per aquest motiu s'ha de generar un pla d'acció i definir un ordre de collita de les diferents zones del raïm perquè el "timina" de maduració sigui el correcte per totes les varietats. (Peynaud, 1984)

Aquesta etapa de collita del raïm es coneix com a verema, o "bandiría" del castellà provinent del llatí "vindemia" dividida en dos vocables "vinea" de la vinya i "demere" d'arrencar. És el moment en què comença el volum més gran de feina a les bodegues productores de vi. La verema sol començar al setembre a l'hemisferi nord del globus, i al març a l'hemisferi sud i acostuma a durar un parell o tres de mesos en funció de la quantitat de raïm amb la que treballa la bodega.

Hi ha diversos indicadors per saber quan el raïm està preparat per la collita, els quals molts són indicadors químics. Aquests variaran en funció del raïm i del vi que es vulgui obtenir. L'àcidesa, el sucre o els aromes del raïm seran els indicadors més essencials per estimar l'estat de maduració del vi. Alguns d'aquests tenen patrons com els de la Il·lustració [Il·lustració 2] que ens poden ajudar a l'hora de buscar el punt idoni per la collita del raïm. Per exemple, com passa amb moltes fruites solen ser més àcides quan són més immadures, amb el raïm no és una excepció, aquestes parteixen amb un pic d'àcids alts que es va perdent ràpidament fins als 6 - 7 gL⁻¹ expressat en tartàric al llarg de la maduració del fruit. En funció del clima, geografia i tipus de raïm aquests



Il·lustració 2. Contingut d'àcid màlic i tartàric durant la maduració de raïm de uvas a Catània i Avagnina del Monte (Itàlia, 1980).

valors poden variar. Aquests àcids, principalment el tartàric i el màlic que són d'interès en l'àmbit de producció de vi són destruïts per la respiració cel·lular.

Els aromes augmenten durant la maduresa arribant a un punt que es coneix com a maduració aromàtica, a partir d'aquest punt comencen a disminuir. Paral·lelament, els sucres un altre dels valors de gran interès per l'enologia, augmenta progressivament amb la maduració. Aquest és un dels valors més importants per la collita i arriba fins a un màxim, a partir d'aquí el raïm només pot augmentar el contingut de sucre per deshidratació.

Per aquest motiu, en funció d'aquests diferents paràmetres d'interès es pot tenir diferents punts de maduresa tecnològica¹, si es recol·lecta un raïm poc madur s'obté un vi àcid amb alts aromes herbacis pels vins blancs. En els negres produeixen vins amb poc color i astringents². Al contrari quan el raïm és massa madur obtenint vins amb baixa acidesa, fàcilment oxidables i baixos aromes. Depenent de la varietat i del clima tenim altres indicadors, ja que per exemple en zones més càlides la polpa madura més ràpid que el rest dels components del fruit i s'arriba a la maduresa tecnològica amb la pell i les llavors generalment immadures. Un altre exemple són varietats més concretes com el CS (Cabernet-Sauvignon), CF (Carbenet-Franc) i M (Merlot) que posseeixen uns aromes i sabors especials donats principalment per un compost químic 3-isobutil-2-metoxipirazina (IBPM). A causa d'aquest component tan concret és possible controlar el punt de maduració tecnològic d'aquestes varietats només controlant aquest paràmetre, ja que està íntimament lligat amb els paràmetres d'interès.

Pel que fa a l'enfocament pràctic, el que se sol fer és utilitzar aparells de mesura ràpida com refractòmetres³ o densímetres per mesurar i fer el seguiment del sucre dels raïms. Per fer-ho el que es fa és recol·lectar raïms de diferents zones del conreu, intentant agafar les balles més irregulars possibles. La intenció és tenir mostres representatives de totes les vinyes. Una vegada recol·lectades es xafen per obtenir una barreja de most que ens servirà per especular el sucre en què es troben la majoria de les vinyes. Quan l'enòleg considera que l'etapa de maduració tecnològica es troba propera, s'agafa una mostra més representativa i es porta al laboratori per fer anàlisis de més paràmetres d'interès.

¹ Punt de maduresa òptim per la varietat i/o finalitat del vi.

² Sabor que produeix una sensació entre sequedat intensa i amargor.

³ Aparell de mesura basat en el principi de refracció, es a dir en funció de com el fluid que s'esta mesurant desvia la llum.

5.2.3. Desrapat

Un cop les vinyes han estat recol·lectades el fruit s'ha de transportar com més aviat millor a la bodega. Tal com s'ha vist anteriorment, totes aquelles impureses que venen amb el raïm del procés de recol·lecció s'eliminen en la desrapadora [Il·lustració 3], també coneguda com a "despalilladora" de l'espanyol. Durant aquest procés ja s'afegeixen els primers additius als vins per la seva conservació en els processos posteriors fins a l'arribada al tanc on es tractarà el most.

La funció principal de la desrapadora és la separació del raïm de la resta de materials com les fulles branques (raspón) i altres components. El funcionament és molt senzill, és brasa principalment en un cilindre foradat que pot estar col·locat verticalment o horitzontalment amb una vis sense fi que empeny la matèria més gran (impureses) cap al final del cilindre i la matèria més petita (raïm) passa pels forats.

Aquest procés és relativament agressiu pel raïm i és possible que algunes balles es trenquin, és per això que en aquest procés com a mesura de prevenció es sol afegir diòxid de sofre diluït per protegir el raïm de l'oxidació i bacteris en les etapes posteriors.



Il·lustració 3. Despalilladora horitzontal.

5.2.4. Primers additius

5.2.4.1. El SO₂

Des del moment en què el raïm arriba a la bodega i comença a ser processat el raïm i el most d'aquest s'ha de protegir per conservar les característiques i per recondicionar pels processos posteriors.

El SO₂ és un component molt utilitzat en la indústria vinícola i el més indispensable, sol estar diluït en valors del voltant del 15-18% o en estat de gas líquid per generar atmosferes segures pel processament del raïm. El seu gran ús és a causa de les seves propietats antioxidants i alhora reductores que són de gran interès quant a conservació del most, ja que, l'oxidació del most causa pèrdues de colors i aromes que posteriorment costa molt corregir. Alhora, és interessant gràcies al fet que també actua com antibacterià i antifúngic que permet inhibir llevats i evitar fermentacions espontànies⁴ durant el tractament del most. (Howe et al., 2018)

El seu ús es remunta també a temps molt antics, es té constància del fet que aquest component ja era utilitzat pels romans per protegir les plantacions de fongs i insectes. Actualment, el seu ús és de gran importància en la indústria alimentària, no només en la producció de begudes alcohòliques com el vi o la sidra, sinó també en altres productes alimentaris com conserves, embotits, peixos entre molts d'altres. Com és d'imaginar, al ser un producte tan utilitzat, les seves addicions es troben molt controlades, ja que en excés pot causar problemes als consumidors. En el camp de la producció de begudes alcohòliques com el vi la seva concentració ha de tenir com a màxim 210 ppm pels clars, mentre que pels negres com a màxim 150 ppm. Aquests valors varien en funció de la legislació de la zona on es produeixi el vi, però també on es comercialitzi. És a dir, tots els vins de l'estranger i que vinguin de països on la normativa sigui més tolerant, hauran de condicionar la seva producció per complir els estàndards europeus o del lloc on es vulgui comercialitzar. (*Reglamento (CE) nº 1622/2000 de la Comisión de 24 de julio de 2000 que fija determinadas disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) nº 1493/1999, por el que se establece la organización común del mercado vitivinícola, e introduce un código comunitario de prácticas y tratamientos enológicos, s.d.*)

Quan aquest additiu és afegit al vi es troba en dos estats principals coneguts com a lliure i combinat. El primer esmentat tal com diu la paraula "lliure" es troba sense interactuar amb cap component del most, i és la suma de dos subestats. Una part molecular (SO₂) la qual és l'encarregada de complir l'acció antisèptica i antimicrobiana, i un component en forma d'ió bisulfit (HSO₃⁻) que és l'encarregat de l'acció antioxidant per culpa de la seva naturalesa reductora. Aquesta és la part de l'anhidrid sulfurós que més abunda en el vi. Per una altra banda, tenim el SO₂ combinat que tal com l'identifica la paraula aquest es troba

⁴ Fermentacions no desitjades generades pels microorganismes nadius del raïm. Aquests normalment generen sabors i aromes desagradables.

unit a compostos orgànics i inorgànics com sucres, etanal, enzims, entre d'altres. Aquestes unions donen compostos molt variats. Aquests compostos no són d'interès, ja que no generen cap efecte. Per finalitzar tenim SO₂ total com a tercera forma en què es troba el diòxid de sofre i aquest és bàsicament la suma dels dos estats anteriors. En la pràctica es mesura el sulfur en estat lliure i total i generalment s'utilitzen metodologies de química bàsica com valoracions (mètode Ripper) per calcular els seus valors. Tot i que hi ha diferents paràmetres com el pH, la temperatura, que poden afectar a les lectures d'aquest component. Per això és important tenir totes les variables controlades, ja que moltes d'aquestes es troben correlacionades. (Howe et al., 2018)

La dosi recomanada durant la producció de vi és de mantenir els vins per sobre els 0,35 i 0,6 ppm de SO₂. Tot i que, tal com s'ha vist el sulfur molecular no es pot calcular directament sinó que s'ha d'estimar a partir dels paràmetres amb els quals està correlacionat. Existeixen diferents companyies de productes vinícoles que ofereixen calculadores per aproximar aquestes dades de sofre en estat molecular. Algunes d'aquestes són gratuïtes i ajuden normalment als enòlegs amb la presa de decisions. (*LAFFORT® - HERRAMIENTAS DE TOMA DE DECISIONES*, s.d.)

5.2.4.2. Els enzims

Els enzims són proteïnes naturals que catalitzen reaccions bioquímiques específiques, augmentant la velocitat de reacció. Normalment, tenen una acció específica sobre un substrat en unes condicions determinades i la seva acció pot ser inhibida potencialment amb la presència d'altres compostos. Posat que el raïm està compost per diferents capes de paret cel·lular, per la correcta degradació de totes les parts d'interès es requerirà l'acció de diferents enzims, però el més important és l'enzim pectinasa. Aquest són capaços de degradar la pectina. Moltes parts del raïm contenen aquest component, i per això la seva utilització permet obtenir millors rendiments en el premsatge i a les clarificacions dels mosts. A més, tenim un grup d'enzims anomenats enzims secundaris com cel·lulasa, hemicel·lulosa, proteases, que reforcen l'acció de la pectinasa per aconseguir una major ruptura de les cèl·lules. Normalment, els enzims comercials són comunament coneguts com a enzims pectolítics tot i que aquests tenen diferents composicions d'enzims pectinasa i enzims secundaris en funció de l'aplicació que es vulgui. (*The Science of Enzymes in Winemaking*, 2019)

S'ha comprovat que l'ús dels enzims té un efecte positiu en el processament del raïm. Tal com s'ha comentat en funció dels enzims que

es tinguin i dels processos o matisos que es vulguin potenciar del vi utilitzaran uns enzims comercials o uns altres.

5.2.5. Premsatge

La premsa és la màquina encarregada de separar les parts sòlides de les líquides. Està enfocada a extreure la quantitat més gran possible de most del raïm, sobretot de la polpa. En funció de les característiques de la premsa es poden modificar les característiques del most que s'obté i intrínsecament les seves propietats organolèptiques. Per aquest motiu és molt important seleccionar la premsa adequada pel tipus de producte a tractar com les condicions d'operació als que se sotmetrà el raïm.

Un dels primers paràmetres d'interès és la pressió que s'utilitza per al premsatge. Una elevada pressió pot causar obstruccions més ràpides dels canals de drenatge del most com també es poden trencar els pinyols del raïm fet que aportaria una gran quantitat de tanins⁵. El temps de premsatge és també un paràmetre important quant a la qualitat del most. Cicles de premsatge excessivament elevats poden causar una abundant quantitat d'aromes herbacis i una oxidació del raïm si aquest no té la concentració necessària de sulfurs. D'igual manera, es potencia la intensitat del color del most resultant fet que a vegades no interessa. L'últim paràmetre d'interès pel premsatge és la temperatura amb què treballa la premsa. És important que la matèria primera estigui a una temperatura controlada, ja que altes temperatures poden generar fermentacions espontànies. El que se sol fer és utilitzar programes de premsatge en què es combinen diferents pressions i rotacions amb refrigeració del most per obtenir la millor combinació possible pel producte a tractar.

Finalment, una vegada premsat, en funció dels diferents paràmetres de premsatge que s'han utilitzat se separa el most obtingut i aquest ja es porta als tancs pel posterior condicionament.

⁵ Comstos fenòlics característics dels vins que tenen un sabor astringent.

5.2.6. Condicionament del most

Es pot definir en tres parts:

Decantació: Després de l'estrugiment de les uvas, el most obtingut pot contenir impureses sòlides i partícules en suspensió que poden afectar la claredat i la qualitat final del vi. Per resoldre aquesta qüestió, es realitza el desfangament. En aquest pas, el most es deixarà reposar en un recipient durant un període determinat, generalment de 24 a 48 hores. Durant aquest temps, les partícules més gruixudes i les impureses sòlides tendeixen a sedimentar-se al fons del recipient. El líquid clar i net que es troba per sobre s'anomena suc clarificat.

Clarificació: En alguns casos, el pas del desfangament no és suficient per aconseguir la claredat òptima del most. Per això, es pot dur a terme un procés addicional de clarificació. Això implica l'ús de mètodes com la filtració o la centrifugació per eliminar totes les partícules restants i garantir que el most sigui transparent i lliure d'impureses abans de la fermentació.

Refredament: Un altre aspecte crucial és assegurar que el most estigui a la temperatura òptima per a la fermentació. En general, per als vins blancs i rosats, es busca una temperatura d'aproximadament 10-15°C (50-59°F). Aquest refredament es realitza per tal de retardar la fermentació i permetre un control més precís sobre el procés. Això pot afavorir la preservació dels aromes i sabors característics d'aquests tipus de vins.

Aquests passos, junts, preparen el most perquè pugui passar a la fase de fermentació alcohòlica amb les condicions òptimes per obtenir un vi blanc o rosat de qualitat. El procés de clarificació i tractament del most és fonamental per aconseguir un producte final que sigui net, clar i amb les característiques desitjades en termes de gust i aroma.

5.2.7. Fermentació alcohòlica

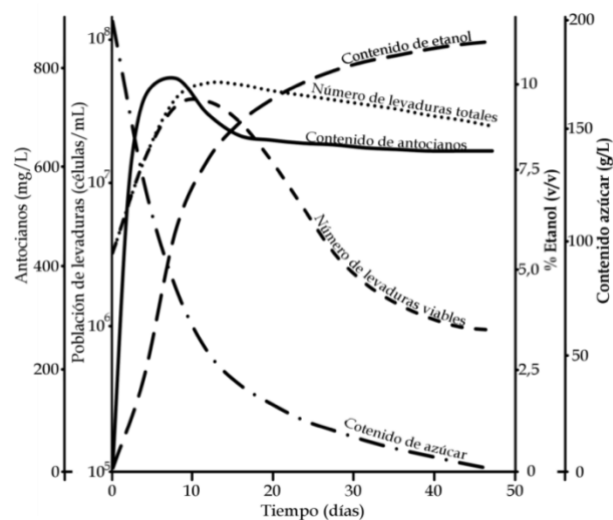
La fermentació alcohòlica és un procés biològic en plena absència d'oxigen (anaeròbica) on es transformen hidrats de carboni (normalment sucres) per obtenir productes finals com alcohol en forma d'etanol. Diòxid de carboni en forma de gas i unes molècules d'ATP que consumeixen els mateixos organismes en el seu metabolisme cel·lular per sobreviure. Aquests microorganismes que fan possible la fermentació són els anomenats llevats. Aquest és el procés més important en la producció de

vi i és un dels més complicats, ja que l'acció en si es basa en una bioreacció. A causa d'això el control dels paràmetres és d'extrema importància, ja que si els microorganismes no es troben en les òptimes condicions es poden generar fermentacions lentes, o sabors i olors no desitjats des del punt de vista organolèptic. (Jackson, 2008)

Durant la fermentació alcohòlica es poden diferenciar 3 etapes principals:

- **Fase de latència:** És la primera etapa quan s'inocula el most i sol tenir un temps del voltant de les 24 hores. Durant aquesta fase els llevats s'adapten a les propietats del most i comencen les primeres conversions de sucre juntament amb la multiplicació dels microorganismes. El final d'aquesta etapa es pot determinar quan el most és saturat de carboni. (Flanzy, 2003; Jackson, 2008)

- **Fase de creixement:** passada la primera etapa la població de llevats creix exponencialment, de l'ordre de 10^7 i 10^8 cèl·lules/mL. Els sucres reductors són transformats a gran velocitat en els productes de reacció. Durant l'última etapa aquest creixement para a causa dels factors limitants del medi (alcohol, acidesa, poc sucre) tot i que la majoria dels llevats estan vives. La llargada d'aquesta etapa és d'aproximadament 4 dies. (Flanzy, 2003; Jackson, 2008)



Il·lustració 4. Cicle de creixement de llevats viables i totals, evolució de sucres reductors, contingut d'antocians i etanol format durant una fermentació alcohòlica. (Jackson, 2008)

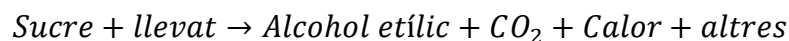
- **Fase estacionària:** En aquesta fase el creixement dels llevats és nul, la taxa de transformació dels sucres comença a disminuir com també ho fa la població de llevats. Les cèl·lules vives van morint progressivament degut a les condicions adverses de les etapes finals de les fermentacions. Aquest efecte es pot apreciar a la Il·lustració 4 a les etapes finals.

A diferència de les fermentacions industrials en la indústria vinícola no es busca produir una gran quantitat de metabòlites o obtenir la quantitat més gran d'alcohol possible, en la fermentació alcohòlica enològica es pretén obtenir un producte d'elevada qualitat. Aquest paràmetre és moltes vegades una mica difícil de quantificar, ja que aquest no es pot determinar per tècniques d'anàlisi (tot i que es pot aproximar). Les cates per personal qualificat són actualment el medi més gran per avaluar la qualitat d'un vi. Aquests sistemes són imprecisos i consumeixen grans quantitats de recursos en la producció de vi. Per aquests motius l'ús de sensors pel control en línia de la fermentació alcohòlica pot ajudar a:

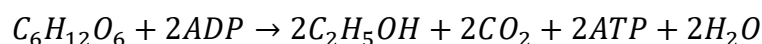
- Tenir una major precisió que amb mètodes tradicionals de laboratori
- Permetre la viabilitat de múltiples estratègies de control les quals serviran per complementar el coneixement de l'enòleg.
- Cal assegurar una major reproductibilitat de la producció.

La manera més fàcil és controlant la formació de productes o el consum de reactius que es dona durant la fermentació. Pel que, primer el que es necessitarà és conèixer més en detall com funciona la reacció bioquímica que es dona amb la fermentació alcohòlica. (J. M. Sablayrolles, 2009)

De manera simplificada, es pot representar la reacció com:

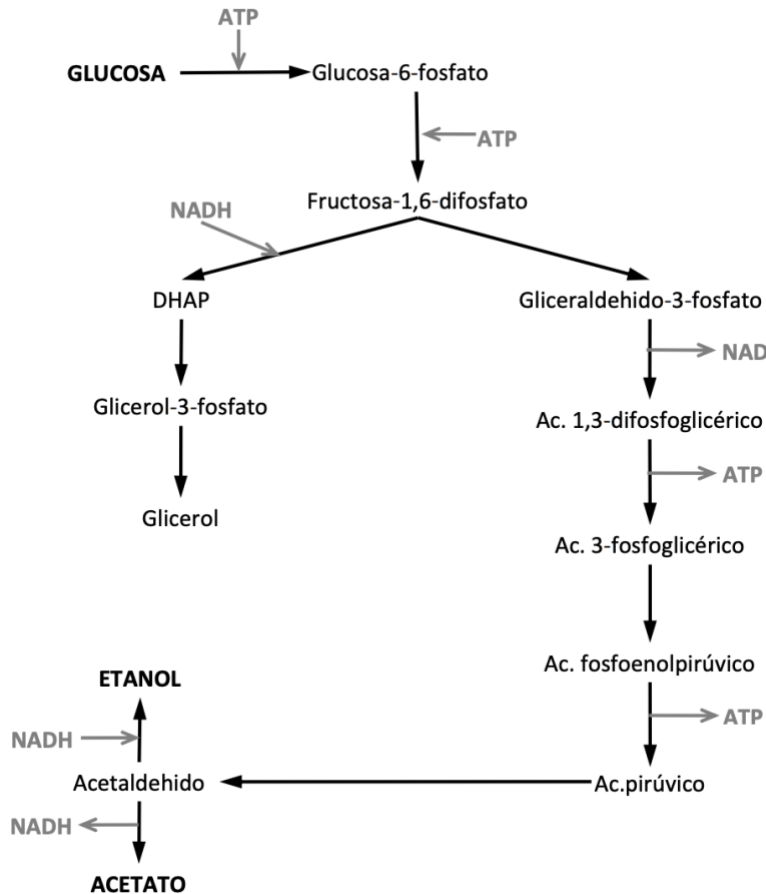


o



(Eq. 1)

Realment el procés és molt més complicat i inclou moltes subetapes que s'exposaran a continuació, es coneix com a glicòlisis:



Il·lustració 5. Fermentació alcohòlica (Moreno-Arribas, 2009)

A fi de determinar els principals components que afecten i, per tant, que estan relacionats amb l'activitat biològica es pot identificar com a components més importants:

- **Glucosa:** és el component més important de la fermentació alcohòlica. En funció del tipus de llevat, el tipus de vi a fer la concentració de sucres en el most variarà des dels 195 fins als 250 g/L de sucre. A la vegada el consum de sucres és el paràmetre més important a controlar durant la fermentació alcohòlica.
- **Etanol:** representa el producte principal de la fermentació alcohòlica. Se sap que la formació d'1 grau alcohòlic o 1% en volum equival a un consum d'entre 16,5 i 17 g/L de sucres reductors. Aquest és fàcilment
- **Diòxid de carboni:** és el segon producte principal. En funció del tipus de llevat que s'hagi utilitzat es poden obtenir diferents

rendiments. Com a rendiment pro mig es pot considerar entre 0,4 a 0,5 g CO₂/g Sucre fermentat.

- **Glicerol:** Les concentracions d'aquest producte varien entre 5 a 11 g/L segons el tipus de llevat. La producció de glicerol ajuda al llevat *Saccharomyces cerevisiae*⁶ a fer front a les fortes pressions osmòtiques.
- **Llevats (biomassa):** Durant les primeres etapes de la fermentació el llevat si es troba en bones condicions es dona la fase de creixement exponencial dels llevats. Es multipliquen durant 6 o 7 generacions, obtenint així una població màxima de 120-130 × 10⁶ cèl·lules per mil·lilitre.

Poden existir diferències en els rendiments dels components mencionats depenent de paràmetres de la mateixa constitució del llevat, varietat de raïm, etc. Els paràmetres externs, en canvi, són de lluny, molt més importants pel correcte funcionament de la fermentació alcohòlica. La temperatura per exemple, pot fer variar fins a un 70% la ràtio de rendiment d'una varietat. Paral·lelament, s'ha de tenir en compte que en funció de la varietat es tindran unes condicions òptimes o unes altres. Es pot considerar que un procés fermentatiu es troba correctament monitorat si:

1. La cinètica de fermentació es troba regulada per l'aplicació de refrigeració, és a dir existeix un control de temperatura de fermentació i coincideixen amb les temperatures òptimes establertes per cada etapa fermentativa.
2. Al llarg de la fermentació es controla la densitat o algun paràmetre relacionat per conèixer l'estat de la fermentació.
3. El punt final de fermentació pot ser controlat amb exactitud.

Aquests són els 3 punts fonamentals per assegurar una correcta elaboració de vins, adaptant-se a les exigències organolèptiques desitjades. La fermentació ha de ser estandarditzada i reproduïble el que implica un monitoratge exhaustiu que permeti prendre decisions de control quan el funcionament es desviï de la consigna. (Regodón Mateos et al., 2006)

⁶ Nom de l'espècie mes comuna del llevat per la producció de vi

6. MATERIALS I MÈTODES

6.1. DISSENY SIMPLIFICAT DEL FERMENTADOR

Pel disseny d'un fermentador s'ha de considerar diferents aspectes. El fet que el nostre procés principal depengui d'un actiu biològic fa que les condicions dintre del fermentador hagin de ser ideals (pH, temperatura, agitació...). El que s'ha de considerar perquè el nostre fermentador pugui suportar les condicions necessàries perquè es doni la bioreacció. Algunes de les condicions:

- Dimensions del reactor d'escala pilot
- Medis àcids entre 2,5 – 3,2 de pH
- Temperatures entre els 5 °C fins als 25 °C
- Es necessita dipòsit que impedeixi l'entrada d'aire
- Comptar amb agitació per evitar gradients
- Es necessita sistema de refrigeració i calefacció
- Elevat del terra per millorar mesures higièniques
- El volum del líquid al reactor no pot superar el 70% de la capacitat

6.1.1. Capacitat de producció

Segons l'objectiu definit al principi del treball les dimensions i, per tant, la capacitat del fermentador serà a escala pilot i es voldrà produir una capacitat de 500 kg de vi per fermentació.

6.1.2. Volum del fermentador

En funció de la base de càlcul que s'ha imposat amb la capacitat si es volen obtenir 500 kg de producte i considerant que la densitat durant la fermentació varia des dels 1,090 als 0,992 kg/L, és a dir, va disminuint a mesura que incrementa l'alcohol.

Llavors:

$$V_{most} = \frac{M}{\rho}$$

(Eq. 2)

S'observa doncs que una densitat menor serà més restrictiva a l'hora de determinar el volum de líquid que haurà de suportar el nostre fermentador. Per aquest motiu:

$$V_{liquid} = \frac{500}{0,992} = 504,03 \approx 505 L$$

Si es suma un 30% com a factor de seguretat obtenim:

$$V_{total} = 505 \times 1,3 = 656,5 \approx 657 L$$

6.1.3. Geometria

La geometria del reactor serà cilíndrica amb dues cúpules iguals, una superior i un altre inferior amb 4 potes de suport per elevar-la del terra.

S'utilitzarà la relació d'altura: $H/D=1,5$

$$V_{cil} = \frac{\pi}{4} D^2 H$$

(Eq. 3)

I substituint la relació:

$$V_{cil} = \frac{\pi}{4} D^3 \cdot 1,5$$

Per calcular el volum de la cúpula es farà servir:

$$V_{cup} = \frac{\pi}{6} h \cdot (3R^2 + h^2)$$

(Eq. 4)

On h és l'altura de la cúpula i R és el radi de la cúpula que també es pot expressar com:

$$R = \frac{D}{2}$$

(Eq. 5)

I el volum total del fermentador serà:

$$V_{total} = V_{cil} + 2 \cdot V_{cup} \quad (Eq. 6)$$

Substituint tot en l'equació anterior:

$$V_T = \frac{\pi}{4} \cdot \left(\frac{2 \cdot H}{3}\right)^3 \cdot H + 2 \cdot \frac{\pi}{6} \cdot h \cdot \left(3 \cdot \left(\frac{H}{3}\right)^2 + h^2\right) \quad (Eq. 7)$$

Si establim l'altura de la cúpula com 12 cm i substituïm a l'equació anterior els valors:

$$V_T = 0,657 \text{ m}^3$$

$$h = 0,120 \text{ m}$$

Es pot trobar l'altura del tanc (H):

$$H = 1,409 \text{ m}$$

$$D = \frac{1,409}{1,5} = 0,939 \text{ m}$$

Per normalitzar-ho una mica es podria aproximar els valors de **H=1,5 m i D=1 m**.

També s'acoblarà uns suports pel tanc per tal d'elevat el tanc del terra, amb una altura de 40 cm per exemple.

6.1.4. Agitació

L'agitació és un del punt més important a l'hora de dissenyar un fermentador. Existeixen diferents tipus d'agitador, fins i tot diferents mètodes per agitar. En enologia s'utilitzen normalment agitadors de turbina o hèlix i fins i tot a vegades es prescindeix d'ells i s'utilitza nitrogen per barrejar els tancs. En el nostre cas com és un disseny simplificat s'utilitzarà un agitador típic de bioreactors, turbina Rushton de 6 pales.

Els reactors que utilitzen la turbina Rushton respecten una relació dintre diàmetre agitador/diàmetre de tanc de 0,333. Per tant, en el nostre cas:

$$\frac{D_{agitador}}{D_{tanc}} = 0,333 \quad (Eq. 8)$$

Substituint:

$$D_{agitador} = 0,333 \cdot 1 = 0,333 \text{ m}$$

Una vegada conegut el diàmetre de l'agitador, es calcularà l'altura de la fulla agitadora. Per fer-ho tenim la següent expressió:

$$\frac{W}{D_{agitador}} = 0,2 \tag{Eq. 9}$$

Aïllant i substituint:

$$W = 0,2 \cdot 0,333 = 0,066 \text{ m}$$

L'amplada de la fulla de l'agitador també es pot dissenyar:

$$\frac{L}{D_{agitador}} = 0,25 \tag{Eq. 10}$$

Per tant:

$$L = 0,25 \cdot 0,333 = 0,08325 \text{ m}$$

La distància entre l'agitador i la base del bioreactor es calcularà amb la relació:

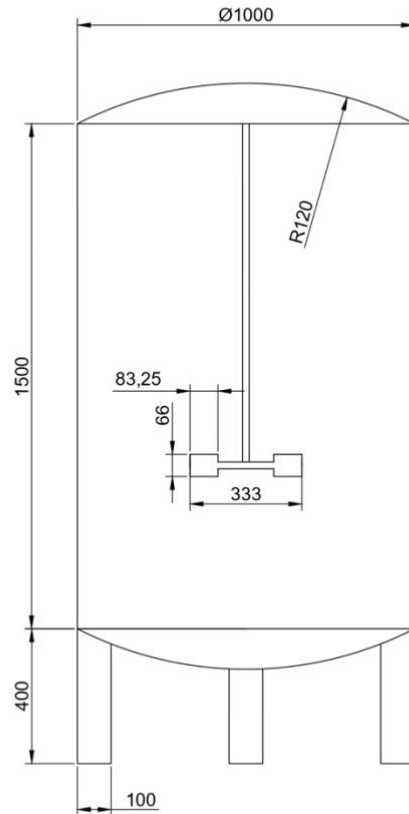
$$\frac{C}{D_{tanc}} = 0,333 \tag{Eq. 11}$$

Substituint:

$$C = 0,333 \cdot 1 = 0,333 \text{ m}$$

Recopilant:

$D_{tanc} = 1 \text{ m}$
 $H_{tanc} = 1,5 \text{ m}$
 $h_{cupula} = 0,12 \text{ m}$
 $h_{suport} = 400 \text{ m}$
 $D_{suport} = 100 \text{ m}$
 $D_{agitador} = 0,333 \text{ m}$
 $W = 0,066 \text{ m}$
 $L = 0,08325 \text{ m}$
 $C = 0,333 \text{ m}$
 $Gruix = 1.5 \text{ mm}$



Il·lustració 6. Esquema aproximat del tanc proposat

6.1.5. Material de construcció

El material més utilitzat en la indústria vinícola és l'acer INOX AISI 304 per la seva versatilitat i resistència a tota mena de medis. A més té altres propietats d'interès com que és fàcil de netejar, és resistent a la calor i a les baixes temperatures i aguanta adequadament els cops i les pressions.

6.1.6. Sistema de refrigeració/calefacció

En tractar-se d'un disseny simplificat, en aquest apartat només es valorarà els diferents mètodes que existeixen per refrigerar fermentadors. S'evaluaran els sistemes en funció de la versatilitat i rendiment.

Partint dels diferents tipus:

- Serpents helicoidals
- Camisa simple
- Camisa en espiral
- Jaqueta més complexa
- Tipus cascada

Algunes consideracions de disseny a tenir en compte són per exemple:

- Cost de l'intercanviador
- Requeriments de transferència de calor dels procés
- El fluid de servei
- Limitacions per pressions
- Limitacions per temperatura

Existeixen doncs diferents paràmetres a tenir en compte per l'elaboració del sistema de refrigeració. En el nostre cas les limitacions que tenim son petites. El major punt es mantenir un cost reduït ja que idealment es necessitaran dos sistemes, un per refrigerar i un per escalfar.

Els intercanviadors de **serpentí** s'utilitzen en casos on es té un temps i un poder adquisitiu baix per adquirir un equip comercial. Aquests tipus d'intercanviadors són molt simples i es poden construir fàcilment. Són també fàcilment removibles i transportables per aquest motiu el seu ús està molt enfocat a instal·lacions provisionals o instal·lacions pilot.

Un altre intercanviador molt utilitzat en l'indústria són les **camises**. Aquestes consisteixen en unes capes que recobreixen el tanc per fora i refreden el tanc fent circular líquid refrigerant per l'interior. Aquestes són

bastant menys eficients perquè una gran part de l'energia es perd cap a l'exterior. Tenen també un cost inicial elevat i són difícils de produir. Normalment, venen ja integrats amb el mateix tanc pel qual no són removibles. Per altra banda, existeixen diferents tipus de camises que ens poden interessar més o menys en funció de l'aplicació que necessitem. Les camises a finals d'hores són molt utilitzades perquè tot i tenir una baixa eficiència i un cost elevat són els sistemes més robustos i duraders per la refrigeració de tancs. A més que permet treballar amb pressions fet que fa que es puguin utilitzar refrigerants més eficients. (Huamán, s.d.)

En tractar-se d'un tanc d'escala pilot amb un serpentí serà suficient per treballar el sistema. L'únic que s'haurà de tenir en compte és la superfície que necessitarà el serpentí per poder refrigerar el tanc correctament. Considerant que el fluid que és necessita refrigerar és most principalment i que normalment la diferència total de temperatura que es dona és d'uns 8 °C. Es pot determinar que:

$$Q = \frac{3.75kJ}{kg^{\circ}C} * 500 kg * 8 = 15,000 KJ$$

(Eq. 12)

$$P_{necesaria} = 15MJ * \frac{0.2778kWh}{MJ} = \frac{4.17}{0.85 (coef. seguretat)} = 4.9 kWh$$

(Eq. 13)

D'aquesta manera es sap la potència frigorífica necessària per refredar el nostre tanc. Ara només es necessita saber l'àrea mínima necessària per poder transmetre aquesta energia eficientment al fluid.

$$Q = h * A * \Delta T$$

(Eq. 14)

On h coeficient de transferència de calor del material, en el nostre cas podria ser acer inox (0.5 kW/K*m2)

$$A = \frac{4.9}{0.5 * 8} = 1.225 m^2$$

Llavors els únics requisits pel nostre sistema de refrigeració serà que l'àrea d'intercanvi del serpentí sigui de com a mínim de 1.225 m2 i que la potència de refrigeració que tingui el "chiller" sigui de 4.9 kWh.

6.2. MODEL CINÈTIC DE LA FERMENTACIÓ ALCOHÒLICA

Els mecanismes involucrats en la fermentació són complicats, van molt més enllà de la transformació de glucosa en alcohol. Es pot apreciar a l'apartat anterior 5.2.7 la complexitat de la fermentació. La construcció d'un model exacte és, si més no irreal. En l'escenari actual el nostre model haurà de complir dos requisits: ha de ser possible estimar l'estat de la fermentació en temps real a partir del model i el segon és que el model permeti predir la dinàmica de la reacció perquè es pugui actuar a temps sobre el sistema. De la mateixa manera el model també ha d'estar íntimament relacionat amb les variables que es monitoritzaran amb sensors.

Les variables que es controlaran i s'aprofundiran en apartats posteriors seran:

- Temperatura
- Glucosa
- Nitrogen assimilable

Es considerarà que l'enòleg en general, té dos medis d'acció per controlar la dinàmica de la fermentació: el control de la temperatura del tanc i l'addició de nitrogen en forma de DAP (DiAmonium Phosphate) es basarà la nostra modelització en l'estudi de Malherbe. (Malherbe et al., 2004). El YAN (Yeast Assimilable Nitrogen) generalment no es considera com un determinant tan gran. Gràcies a l'estudi de Sablayrolles & Barre, 1993 es va veure que l'impacte era molt considerable, incrementant el rendiment de la fermentació, disminuint la duració i evitant problemes d'alentiment o encallaments.

L'objectiu del model és generar un model dinàmic de la fermentació en què l'entrada del sistema sigui la temperatura i el nitrogen afegit i relacionades amb la producció de CO₂ com a variable de sortida. Les següents equacions representen el sistema proposat per Malherbe et al., 2004:

$$\begin{cases} \frac{dS}{dt} = X(t)v_{ST}[S(t), E(t), T(t)]N_{ST}[N_{max}(t) - N(t), X(t), T_{ucd}(t)] & S(0) = S_{init} \\ \frac{dN}{dt} = X(t)v_N[N(t), E(t), T(t)] & N(0) = N_{init} \\ \frac{dX}{dt} = k_1[T(t)]X(t) \left[1 - \frac{X(t)}{X_{max}(N_{init})} \right] & X(0) = X_{init} \end{cases} \quad (Eq. 15)$$

$X(t)$ és la població de cèl·lules al tanc per litre de mescla del tanc, el valor màxim d'aquesta variable ha estat anomenada X_{max} i és funció de la qual N_{init} és la quantitat de Nitrogen assimilable inicial.

$S(t)$ és la concentració de glucosa en el tanc expressada en g/L

$E(t)$ és la concentració d'etanol en el tanc expressada en g/L

$N(t)$ és la concentració de nitrogen assimilable en el tanc expressada també en g/L. Aquesta variable és funció d'on $N_{max}(t) = N_{init} + N_{add}(t)$ N_{add} és el nitrogen afegit.

$T(t)$ és la temperatura del tanc expressada en °C. $T_{ucd}(t)$ és la temperatura de finalització de l'etapa de creixement (5.2.7) que es manté constant durant l'etapa estacionària.

$k_1(T)$ és la relació de creixement de la població de cèl·lules durant l'etapa de creixement.

Per altra banda, s'ha de recalcar que de l'estudi del Haloui (El Haloui et al., 1988) ens ha permès a partir de la quantitat de CO_2 deduir la concentració d'etanol i glucosa, $S(t)$ i $E(t)$. Per aquest motiu s'observen les següents equacions per complementar les anteriors (Eq. 15):

$$\begin{cases} S(t) = S(0) - 2,17 CO_2(t) & CO_2(0) = 0 \\ E(t) = 0,464[S(0) - S(t)] \end{cases} \quad (Eq. 16)$$

On $CO_2(t)$ és la quantitat de CO_2 alliberat en g/L.

El model general recollit de Malherbe i el seu equip està basat en diferents aspectes en els quals s'exposaran a continuació.

6.2.1. Validació qualitativa del model

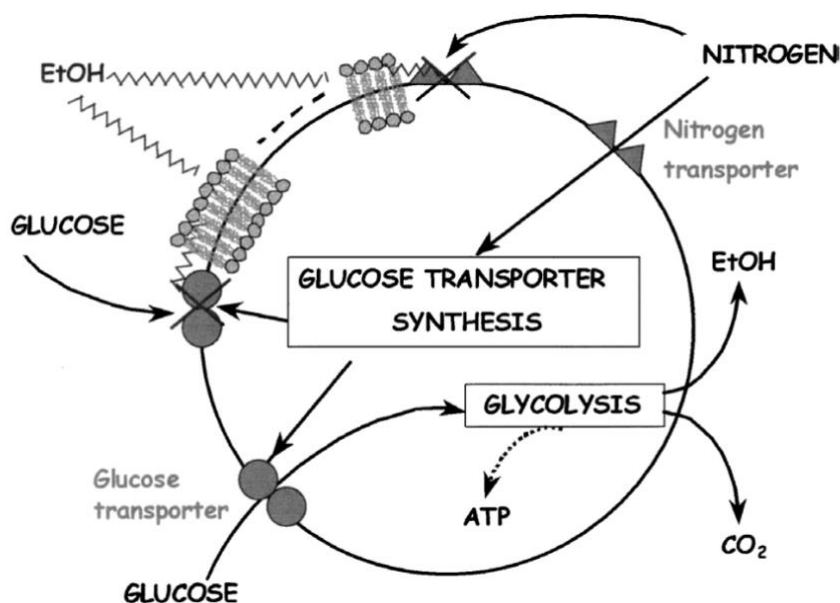
Per la modelització d'un model que descriu el creixement cel·lular Malherbe el va basar en la quantitat de nitrogen. Com s'ha comentat en apartats anteriors el nitrogen té una gran importància en certes rutes metabòliques que fan servir els llevats. És comú, doncs, que el nitrogen sigui el nutrient limitant en la fermentació alcohòlica i quan hi hagi manca d'aquest es puguin generar menors pics de població de llevats i, per tant, fermentacions menys eficients. Malherbe i el seu equip van trobar una correlació clara per poder generar el model per descriure el creixement cel·lular del llevat. Aquest model es va simplificar mitjançant un model logístic en funció de rangs de temperatura:

$$\begin{aligned}
 X(t) &= X_{init} \cdot \frac{e^{k_1(T)(t-t_{latency})}}{1 + \frac{X_{init}(e^{k_1(T)(t-t_{latency})} - 1)}{X_{max}(N_{init})}} && \text{if } t > t_{latency} \\
 X(t) &= X_{init} && \text{else}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 17}$$

On:

$t_{latency}$ és el temps al qual comença la multiplicació cel·lular.

El sistema metabòlic dels llevats es pot representar de la manera següent:



Il·lustració 7. Diagrama simplificat de l'activitat del llevat.

El procés doncs està descrit per quatre subsistemes: transport de glucosa, glicòlisis, transport de nitrogen i la síntesi dels transportadors de glucosa.

Transportadors glucosa

Pel que fa al transport de glucosa v_{ST} descriu l'activitat del transportador de glucosa facilitant mecanismes de difusió. Ve definida per l'expressió següent:

$$V_{ST}(S, E, T) = \frac{k_2(T)S}{S + K_S + K_{SI}SE^{\alpha_S}} \quad (\text{Eq. 18})$$

On K_S, K_{SI} i α_S són constants i K_2 és funció de la temperatura.

Aquesta interpretació és una versió simplificada de l'efecte real que es dona amb la producció d'etanol. Es tracta doncs com un efecte "mecànic" sobre la capacitat de la cèl·lula de processar glucosa. Un dels motius pel qual es va fer servir per modelar el sistema va ser que es va veure que l'activitat del llevat disminueix ràpidament amb la generació d'etanol al medi. Aquest fet es deu al fet que a mesura que augmenta l'etanol, les membranes cel·lulars del llevat s'han d'adaptar a aquests canvis. Aquesta adaptació va permetent que la cèl·lula sobrevisqui, però alhora també fa que la cèl·lula es torni més ineficient des del punt de vista de la fermentació alcohòlica.

La glicòlisis, per altra banda, té una gran activitat i com es pot veure al diagrama simplificat de l'activitat del llevat, aquest procés no es veu afectat per la generació d'etanol. La glicòlisi és el procés on es metabolitza l'alcohol. Explicat a l'apartat 5.2.7.

Transportadors de nitrogen

Pel que fa als **transportadors de nitrogen** v_n representa l'eficiència del mecanisme d'absorció de nitrogen.

$$v_N(N, E, T) = \frac{k_3(T)N}{N + K_N + K_{NI}NE^{\alpha_N}} \quad (\text{Eq. 19})$$

On K_N, K_{NI} i α_N són constants i k_3 és funció de la temperatura.

Per finalitzar el model tenim la síntesi **dels transportadors de glucosa** que és funció de $N_{ST}[N_{max}(t) - N(t), X(t), T_{ucd}(t)]$ i representa el nombre de transportadors en una cèl·lula de llevat. El model, pertant, representa el mecanisme en què cada cèl·lula transforma una fracció del nitrogen absorbit en proteïnes transportadores de glucosa.

6.2.2. Identificació i estimació de paràmetres del model

La identificació de les funcions involucrades en el model i l'estimació dels paràmetres que la conformen és una tasca d'elevada dificultat matemàtica. Degut principalment, a la no-linealitat de les funcions, a la forta interdependència de les variables i la carència de sensors pel mesurament en línia d'aquestes variables. Els paràmetres seran estimats a partir de dues estratègies: La primera i la més clàssica és utilitzar mètodes per la identificació de sistemes dinàmics no linears tals com, mètode de Gauss-Newton, mètode dels mínims quadrats, entre altres.

Una segona via per identificar els paràmetres dependrà de l'estructura específica del model i de les mesures disponibles. L'objectiu és desglossar el model per facilitar l'estimació per separat de les funcions no lineals. Per tant, mitjançant experiments específics i processant els resultats obtinguts amb càlcul estadístic i anàlisi de dades es poden estimar alguns paràmetres.

Identificació del model de creixement del llevat

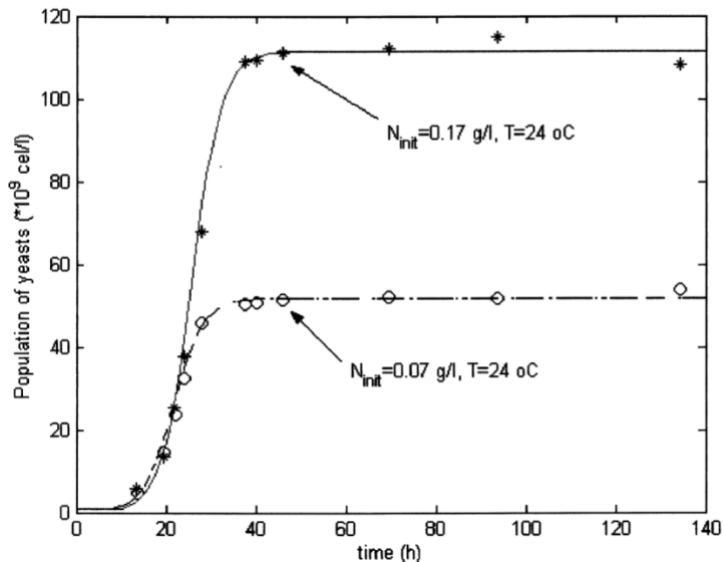
Tenim pendent identificar dues funcions de l'(Eq. 17): La mida màxima de població de llevat X_{max} en funció de la quantitat inicial de nitrogen assimilable N_{init} I segon, la tasa de creixement en l'etapa de creixement exponencial k_1 en funció de la temperatura.

Per fer-ho, Malherbe va portar a terme diferents experiments amb diferents temperatures constants i diferents concentracions de nitrogen assimilable inicial. Dels assajos es va trobar una relació lineal i una relació polinòmica:

$$\begin{aligned} k_1(T) &= 0,0287 T - 0,3762 \\ X_{max}(N_{init}) &= 10^9(-649 N_{init} + 698 N_{init} + 7) \end{aligned}$$

(Eq. 20)

El sistema descrit va permetre predir amb satisfacció experiments reals variant les concentracions inicials de nitrogen assimilable inicial. N_{init}



Il·lustració 8. Estimació de la població de llevat per el model logístic proposat utilitzant dos concentracions inicial de nitrogen assimilable. ($N_{init} = 0,07$ i $0,17$ g/L ; $T = 24$ °C). Les línies corresponen al comportament estimat pel model, i els punts son valors mesurats a diferents temps del sistema real.

Identificació del nombre de transportadors per cèl·lula (N_{ST}) en condicions isotèrmiques

De la fórmula de $d'esv_{ST}$ impossible determinar el nombre de transportadors de glucosa (N_{ST}). El que es va fer per trobar una relació entre la variable N_{ST} és relacionar-la amb el factor $k_2(T)$ de l'equació (Eq. 18). Es va determinar que en estat estacionari $N_{ST} \times k_2 = 1$ a partir d'un experiment a temperatura constant $T = 24$ °C amb $N_{init} = 0,17$ g/L.

Es van fer diferents experiments amb condicions vàries de nitrogen inicial, a diferents temperatures. Es van obtenir bons resultats mitjançant la correcció del sistema amb eines estadístiques i estimacions. Finalment, es va concloure que una funció bilineal és el millor model per condicions isotèrmiques. Aquesta representació ens servirà quan es tinguin etapes a temperatures constants.

El model obtingut a partir del mètode de mínims quadrats:

$$\begin{aligned}
 N_{ST}(N_{max}(t) - N(t), X(t), T) \cdot k_2(T) \\
 = \lambda_a \cdot \frac{N_i(t)}{X(t)} + \lambda_b T(t) + \lambda_c \cdot \frac{N_i(t)}{X(t)} T(t) + \lambda_d
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 21}$$

$$\text{On } N_i(t) = N_{init} + \lambda_0(N_{add})[N_{add}(t) - N(t)]$$

(Eq. 22)

I els següents estimadors: $\lambda_a = 335 \cdot 10^9$; $\lambda_b = 0,061$; $\lambda_c = 3 \cdot 10^9$; $\lambda_d = -1$.

La funció λ_0 es requereix només quan s'afegeix nitrogen. En absència d'addició de nitrogen $\lambda_0(0) = 1$. Quan si hi ha addició es va trobar. $\lambda_0(N_{add}) = 3,2$

Aquestes variables calculades en aquest apartat només ens serviran en condicions isotèrmiques. Generalment, les fermentacions reals són anisotèrmiques pel que aquest model no serà el més fidel a la realitat.

Estimació model de transportadors glucosa, v_{ST}

Cinc paràmetres necessiten ser estimats per la correcta modelització dels transportadors de glucosa. Es va examinar el problema amb experiments a temperatura constant. Respecte a l'equació que v_{ST} s'ha considerat el dominador de l'equació com un únic paràmetre desconegut. La identificació es v_{ST} basa en la inversió de l'equació de Malherbe (Eq. 15) com s'exposa a continuació:

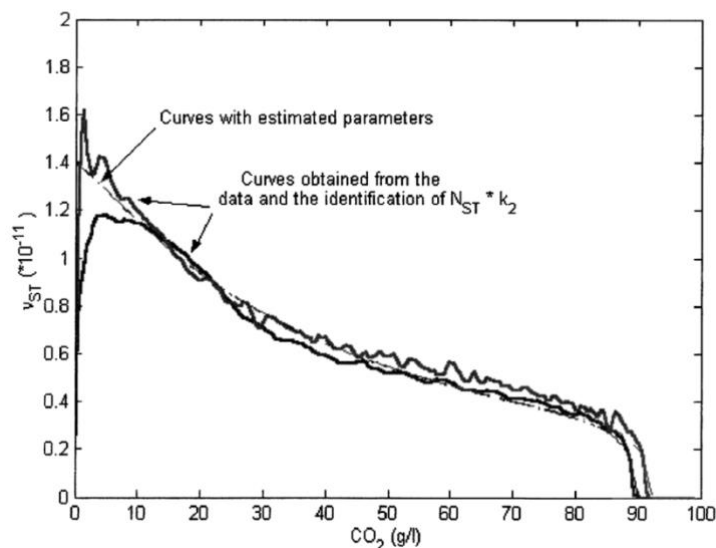
$$\begin{aligned} \bar{v}_{ST}(S(t), E(t)) &= \frac{v_{ST}(S(t), E(t), T)}{k_2(T)} \text{ a } T \text{ constant} \\ &= \frac{\frac{dCO_2(t)}{dt}}{X(t) \cdot N_{ST}(N_{max}(t) - N(t), X(t), T) \cdot k_2(T)} \end{aligned}$$

(Eq. 23)

$$= \frac{\bar{k}_2 \cdot S}{S + K_s + K_{SI} \cdot S \cdot E^{\alpha_s}}$$

(Eq. 24)

El coeficient \bar{k}_2 és un paràmetre normalitzat basat en el valor $N_{ST} \times k_2$ en estat estacionari obtingut a l'apartat anterior. A continuació i fent costat les equacions i suposicions fetes per determinar les equacions (Eq. 21) i (Eq. 22) i X calculat a partir de l'equació (Eq. 17), es van fer dos experiments. Mitjançant totes les equacions esmentades es va poder predir amb precisió l'efecte dels dos assajos duts a terme cadascun amb diferent concentració de nitrogen inicial.



Il·lustració 9. Identificació de $\bar{v}_{ST}(S,E)$

Com es pot apreciar aquestes corbes coincideixen molt satisfactòriament, validant així les consideracions i assumpcions fetes per aquesta part del model.

Per la part de l'(Eq. 24) tenim unes regressions no lineal amb paràmetres desconeguts que poden de ser estimats de la corba \bar{v}_{ST} . Utilitzant una estimació de mínims quadrats i l'algoritme de Gauss-Newton, Malherbe va poder identificar les variables faltant. Els valors obtinguts van ser els següents: $\bar{k}_2 = 1,5 \cdot 10^{-11}$; $K_S = 15$; $K_{SI} = 0,012$ i $\alpha_S = 1,25$.

Altra vegada com en l'anterior apartat aquestes modelitzacions són per models isotèrmics. A continuació s'exposarà el mateix desenvolupament de les equacions però, aquest cop amb variacions de temperatura.

Identificació del nombre de transportadors N_{ST} i la funció $k_2(T)$ en condicions anisotèrmiques

La relació de la fermentació compleix la llei d'Arrhenius en el rang de temperatura típica de les fermentacions. Permetent-nos modelar la següent funció:

$$k_2(T) = \exp\left(-\frac{K_2}{T + 273,15}\right)$$

(Eq. 25)

A partir de dos experiments, un en condicions isotèrmiques i l'altre amb temperatura variable entre 18 i 28 °C amb les mateixes condicions de nitrogen inicial es va obtenir que $K_2 = 7000$.

Per valors de temperatura entre 18 i 30 °C la corba que $k_2(T)$ s'aproxima correctament als valors reals. Considerant això i l'equació (Eq. 21) obtinguda $N_{ST} \times k_2$ en condicions de temperatura constant Malherbe va decidir estimar el producte amb la consideració de la temperatura amb el següent model:

$$N_{ST}[N_{max}(t) - N(t), X(t), T_{ucd}(t)] \cdot k_2(T) = \frac{Ni}{X}(\lambda_1 T_{ucd} + \lambda_2 T + \lambda_5) + \lambda_3 T + \lambda_4 T_{ucd} + \lambda_6$$

On

$$Ni = N_{init} + \lambda_0(N_{add} - N)$$

(Eq. 26)

On

$\lambda_0 = 1$ en absència d'addició de nitrogen, després de l'addició $\lambda_0 = 3.2$. Per altra banda: $\lambda_1 = -0,36E9, \lambda_2 = 3,3E9, \lambda_3 = 0.09, \lambda_4 = -0,03, \lambda_5 = 335E9, \lambda_6 = -1$;

7. RESULTATS

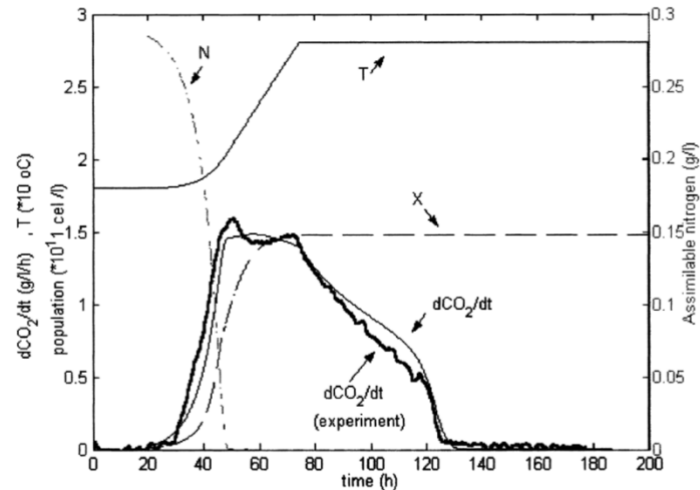
7.1. RESOLUCIÓ DEL MODEL DE MALHERBE

Un dels grans reptes d'aquest treball va ser abordar la resolució del model de Malherbe mitjançant l'ús de Matlab. Considerant que el nostre coneixement previ sobre el programa era limitat, la implementació d'aquest model va requerir una considerable inversió de temps en autoaprenentatge i resolució de problemes.

La primera etapa d'aquesta tasca va implicar la traducció de les equacions del model a un format comprensible per Matlab. A aquest efecte, vam crear tres arxius script. El primer arxiu va contenir les constants del sistema juntament amb les bases de dades i les operacions d'extracció associades. El segon arxiu va consistir en la funció que va generar l'equació diferencial, incloent-hi totes les equacions del sistema, així com les condicions i les lògiques relacionades. Finalment, el tercer arxiu va ser l'anomenat "solver," que va utilitzar les constants del primer arxiu i les equacions del segon arxiu per a resoldre el sistema i realitzar la simulació.

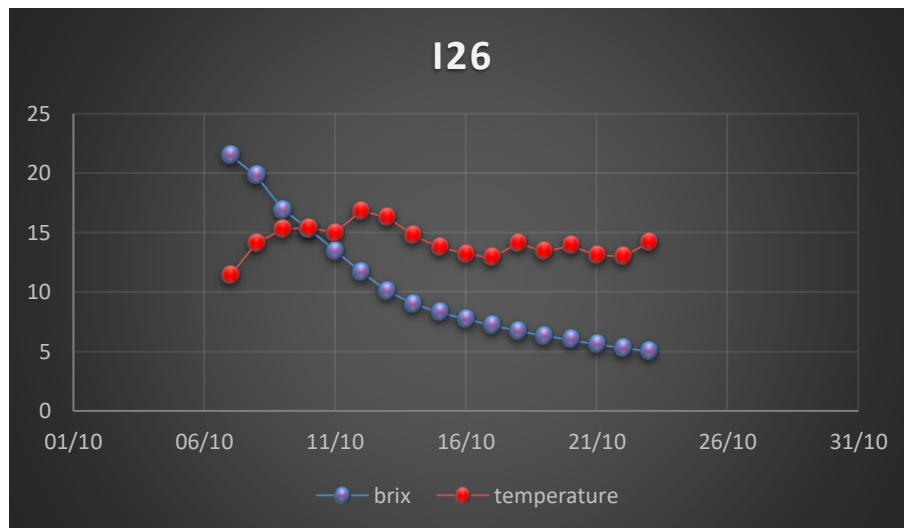
En aquest punt, tot semblava estar en ordre, el programa funcionava i la simulació estava en curs. No obstant això, els resultats obtinguts no coincideixen amb les expectatives. En essència, no es corresponien amb la realitat o exhibien comportaments incoherents. La causa no residia en la implementació del model en si, ja que les fórmules eren correctes i les unitats estaven ben ajustades. Més aviat, el model no estava adequat per a les dades "reals." Les fermentacions ideals o controlades en les quals es basava l'estudi de Malherbe diferien notablement de les fermentacions reals que es produeixen en les bodegues de veritat. En la pràctica, sorgeixen diverses complicacions que afecten les condicions de la fermentació, provocant, per exemple, augments bruscos de temperatura en lloc d'un augment gradual com es preveia teòricament:

A continuació s'exposarà un exemple de les condicions que va utilitzar Malherbe com a condició anisotèrmica:



Il·lustració 10. Simulació extreta de l'article de Malherbe on es pot veure la temperatura que ells han considerat per corre l'experiment. (Malherbe et al., 2004)

Com es pot observar és un increment lleu i constant que després es manté constant. A continuació s'exposarà com són les dades reals obtingudes de les bases de dades recollides durant les experiències laborals:



Il·lustració 11. Gràfic en funció del temps dels brix i temperatura d'una fermentació portada a terme a Romania en un tanc de 20 m3.

Com es pot apreciar la temperatura en condicions reals no té comportaments tan ideals als de l'estudi de Malherbe.

Per aquests motius i d'altres es va haver de modificar alguns aspectes per la resolució del sistema. Entre ells els més destacats són:

- Implementació de sistema per considerar addicions. El model teòricament estava estructurat per considerar les addicions i obtenir una resposta gràfica. Amb les dades del model verge no vam poder obtenir aquests resultats. Per aquest motiu vam implementar un sistema perquè a temps==tempsaddition el valor de N(t) s'assignés al valor de l'addició.

```

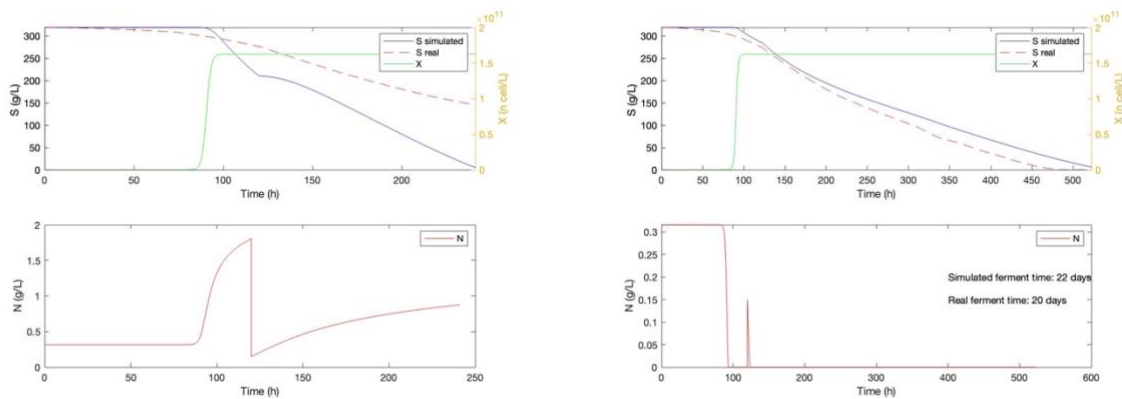
- %Condicció per considerar adicions
-
- if t_start==timeaddition
-
-     N_0=Nadd;
-
- else
-
-     N_0=y(end,2)
-
- end
    
```

- Modificació de l'equació general del model de Malherbe (Eq. 15) perquè el comportament obtingut per la simulació del nitrogen no era l'esperat.

$$\begin{cases} \frac{dS}{dt} = -X(t)v_{ST}N_{ST} & S(0) = S_{init} \\ \frac{dN}{dt} = -X(t)v_N & N(0) = N_{init} \\ \frac{dX}{dt} = k_1X(t) \left[1 - \frac{X(t)}{X_{max}} \right] & X(0) = X_{init} \end{cases}$$

(Eq. 27)

Aquests dos signes negatius afegits en la primera i segona línia de l'equació fan canviar el comportament del sistema considerablement. A continuació es farà una petita simulació per apreciar aquest efecte.



Il·lustració 12. Dos simulacions dutes a terme amb les mateixes condicions inicials i mateixes dades de temperatura. La de l'esquerra amb l'equació sense modificar i a la dreta amb modificacions.

Com es pot observar a la primera simulació, en lloc d'una disminució en la concentració de nitrogen, es produeix un augment. Aquest resultat sembla contradictori, ja que el nitrogen és un dels reactius limitants per al rendiment de la fermentació i, per tant, s'hauria d'anar consumint constantment a mesura que el llevat realitza les seves rutes metabòliques. En canvi, en la segona simulació, amb les modificacions realitzades, s'observa un comportament més acord amb la realitat. Aquí, el nitrogen es consumeix ràpidament a mesura que la població de llevat creix. A més, es nota una millor concordança entre les dades simulades i les dades experimentals.

Finalment, es van implementar diverses modificacions en el codi per millorar la resolució de l'equació diferencial i augmentar la precisió de la simulació. Una d'aquestes millores va consistir en establir una condició de finalització per a la simulació. En lloc de la forma tradicional que normalment s'utilitza per a la resolució d'equacions diferencials amb Matlab, que implica definir un vector "tspan" que determina la durada de la simulació, vam optar per una aproximació diferent. Vam crear un bucle que aplicava el "solver" de l'equació diferencial en petits intervals de temps. Aquests intervals es van actualitzar dinàmicament, de manera que el programa no aturava la simulació fins que es complia una condició específica. Aquesta condició es basava en un criteri amplament acceptat en la indústria del vi: es considera que la fermentació ha finalitzat quan la concentració de sucre disminueix fins al 2% respecte al seu valor inicial.

El codi utilitzat ha sigut:

<https://github.com/YakuVergara/TFG/tree/Code>

En aquest link es troben les diferents parts del codi separades per:

- Constants
- ODE maker
- Solver

En la part de solver es troba el bucle while que fa que el solver no necessiti un tspan predeterminat.

Després d'aquesta i algunes altres modificacions el codi ja generava bones prediccions de les fermentacions.

7.2. OPTIMITZACIÓ

Un dels objectius fonamentals d'aquest treball era desenvolupar una eina pràctica que permetés als enòlegs optimitzar les fermentacions alcohòliques. Com s'ha esmentat prèviament, les úniques variables que poden influir en aquest procés són la temperatura i les addicions de nitrogen.

En el que concerneix a la temperatura, aquesta és una variable més complexa de controlar, ja que exerceix un impacte significatiu sobre la fermentació. Donada la seva naturalesa com a variable d'entrada del model i la seva influència constant, només es pot considerar l'optimització amb una temperatura constant. No obstant això, aquest escenari no reflecteix amb precisió la realitat. Per aquest motiu s'ha centrat totes les eines d'optimització en la millora dels valors d'addició de nitrogen i el temps d'addició. Aquests també tenen un gran impacte en la velocitat de fermentació i a la pràctica és un conjunt de variables que costa determinar correctament. Normalment, s'utilitzen condicions que el mateix enòleg ha de determinar examinant els vins visualment i organolèpticament. Per això, poder determinar quan i quant és el millor moment per afegir el nitrogen, pot ser una eina de molta utilitat pels enòlegs.

Per aconseguir l'optimització, primer cal determinar l'algoritme d'optimització i la funció objectiu que utilitzarà aquest algoritme. En aquest context, treballant amb MATLAB, es disposa de diversos algoritmes d'optimització, amb diferents nivells de complexitat. En aquest cas, no es requereix un optimitzador altament sofisticat, ja que el procés

en sí és relativament senzill. Per aquest treball, es va utilitzar l'algoritme "**fminsearch**":

- Utilitza un algoritme "simplex" de Lagarias et al., 1997. Aquest algoritme opera en espais de n dimensions, on n és el nombre de variables d'optimització.

En aquest cas es definiran quines són les variables d'optimització, i la funció objectiu i altres paràmetres d'interès:

- **Variables d'optimització:** com s'ha comentat anteriorment s'han seleccionat la quantitat de nitrogen afegit (Nadd) i el temps en quant afegir aquest nitrogen (timeaddition).
- **Funció optimització:** en tractar-se de voler optimitzar el procés de fermentació alcohòlica, el que es busca és tenir les fermentacions el més curt possibles. Per aquest motiu el que s'ha buscat ha sigut tenir el menor temps de simulació possible, coincidint aquest temps amb el temps de fermentació (simulada).
- **Límits d'optimització:** per tal que el programa no provi variables molt fora dels límits de la realitat, s'han d'implementar límits. D'aquesta manera aconseguim dues coses: la primera, el programa treballa amb un menor nombre de possibilitats i, per tant, és més ràpid. La segona, és que s'evita que el programa provi valors que puguin causar problemes amb la simulació (bucles infinits, errors...)

El codi utilitzat també es pot trobar al GitHub:

<https://github.com/YakuVergara/TFG/tree/Optimització>

7.3. SISTEMA DE CONTROL

7.3.1. Variables a controlar

Considerant la complexitat inherent d'un sistema com aquest, és evident que existeix una multitud de variables que poden afectar el procés i, en teoria, haurien de ser controlades. No obstant això, a la pràctica, això no resulta viable. Això es deu al fet que cada variable té un impacte diferent en el procés, i intentar controlar-les totes seria costós i potser fins i tot innecessari, ja que no garantiria un control més efectiu.

Per aconseguir un control adequat, és essencial seleccionar amb encert les variables crítiques que s'han de monitoritzar. Mitjançant el control d'un conjunt reduït de variables importants, es pot obtenir un control prou precís del sistema, orientant-lo cap als objectius desitjats. A continuació, es quines són aquestes variables i com es controlaran, basant-nos en els models generats en les seccions anteriors:

Temperatura

Una de les variables crítiques, i alhora, de més senzillesa per controlar, és la temperatura. A través d'un sistema de refrigeració i calefacció, juntament amb un sistema de control, es pot mantenir la temperatura del sistema dins dels límits necessaris en tot moment.

La temperatura, en aquest procés, és d'una importància fonamental, i s'ha aplicat una estratègia de control per obtenir lectures representatives dels sensors. Com ja s'ha observat prèviament, existeixen gradients de temperatura a l'interior del tanc. Col·locar el sensor en una zona intermèdia de l'altura del tanc resulta ser la millor opció. Si es col·loca massa avall, les lectures podrien ser poc fiables, ja que a la part inferior dels tancs solen acumular-se sòlids els quals tenen diferents propietats que el vi, la qual cosa afecta la transmissió de calor. Un efecte similar es produeix en la zona superior, on es dona una acumulació de matèria més calenta. A més, els gasos acumulats en les zones superiors poden provocar errors de lectura en un sensor de temperatura a causa d'aïllament entre el medi i el sensor.

Pel que fa al tipus de sensor, cal tenir en compte diferents factors per triar el més adequat:

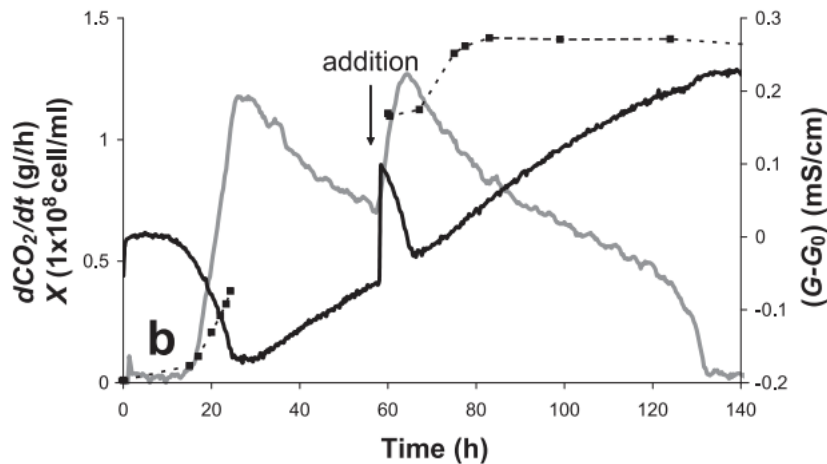
1. Determinació del rang de mesura: Tenint en compte els rangs típics de les fermentacions, que oscil·len entre els 10 i els 35 graus Celsius.
2. Selecció del tipus de sensor: És essencial escollir un sensor que pugui resistir les condicions de la fermentació alcohòlica. En aquest sector, es solen utilitzar termoparells o detectors de resistència (RTD). En el nostre cas, la recerca de la màxima precisió ens porta a preferir els sensors RTD.
3. Existeixen altres paràmetres importants per a la selecció de sensors, però per a la nostra aplicació teòrica, aquests no requereixen una investigació més profunda.

Nitrogen assimilable (YAN)

Paral·lelament pel control de nitrogen assimilable Colombié, Latrille, et al., 2007 va generar un sistema pel control del YAN (Yeast Assimilable Nitrogen) a partir de la conductivitat elèctrica.

La conductivitat elèctrica es defineix com l'habilitat d'una solució per conduir el corrent elèctric. La manera més senzilla de mesurar-la és mitjançant dos elèctrodes que entren en contacte amb la mostra, generant un potencial i mesurant el corrent resultant. La conductivitat elèctrica d'una mostra és directament proporcional a la seva concentració.

En els estudis realitzats per Colombié, es van dur a terme una sèrie d'experiments per investigar els canvis en la conductivitat en entorns controlats. Es va observar que la conductivitat elèctrica experimentava canvis durant diferents fases de la fermentació. Durant l'etapa de creixement de la fermentació, es va notar una disminució considerable en la conductivitat, arribant al seu punt mínim durant el pic de la fermentació. D'altra banda, l'addició de nitrogen durant la fermentació va provocar un ràpid augment en la conductivitat de la solució, seguit d'una disminució progressiva fins al valor inicial. Aquest punt es va ajustar a la màxima producció de CO_2 .



Il·lustració 13. Canvis en conductivitat elèctrica en funció del rati de producció de CO₂ i el temps, amb adició de nitrogen en forma de DAP (DiAmmonium hydrogen Phosphate) (Colombié, Latrille, et al., 2007)

Com es pot veure existeix una clara relació amb la conductivitat elèctrica i la quantitat de nitrogen assimilable del most. S'ha de considerar també que aquest mètode també es veu afectat per altres ions que es troben en el vi. El que proposa Colombié en el seu estudi proposa utilitzar correccions per evitar aquestes interferències a partir de mètodes experimentals i obtenir millors estimacions. Per utilitzar el model proposat per Colombié, s'ha de monitorar diferents paràmetres del vi per tal de considerar-los i evitar males aproximacions del YAN. En essència, és difícil mesurar només el YAN en un cas real, però a l'estar mesurant diferents variables que estan interrelacionades es pot obtenir les correccions necessàries per obtenir bones prediccions en el mesurament del nitrogen assimilable. Finalment, en aquest cas, no s'ha trobat cap restricció/recomanació alhora d'en quina part instal·lar el sensor, per la qual cosa posar-ho a una altura intermèdia pot donar valors més representatius.

Concentració de sucres

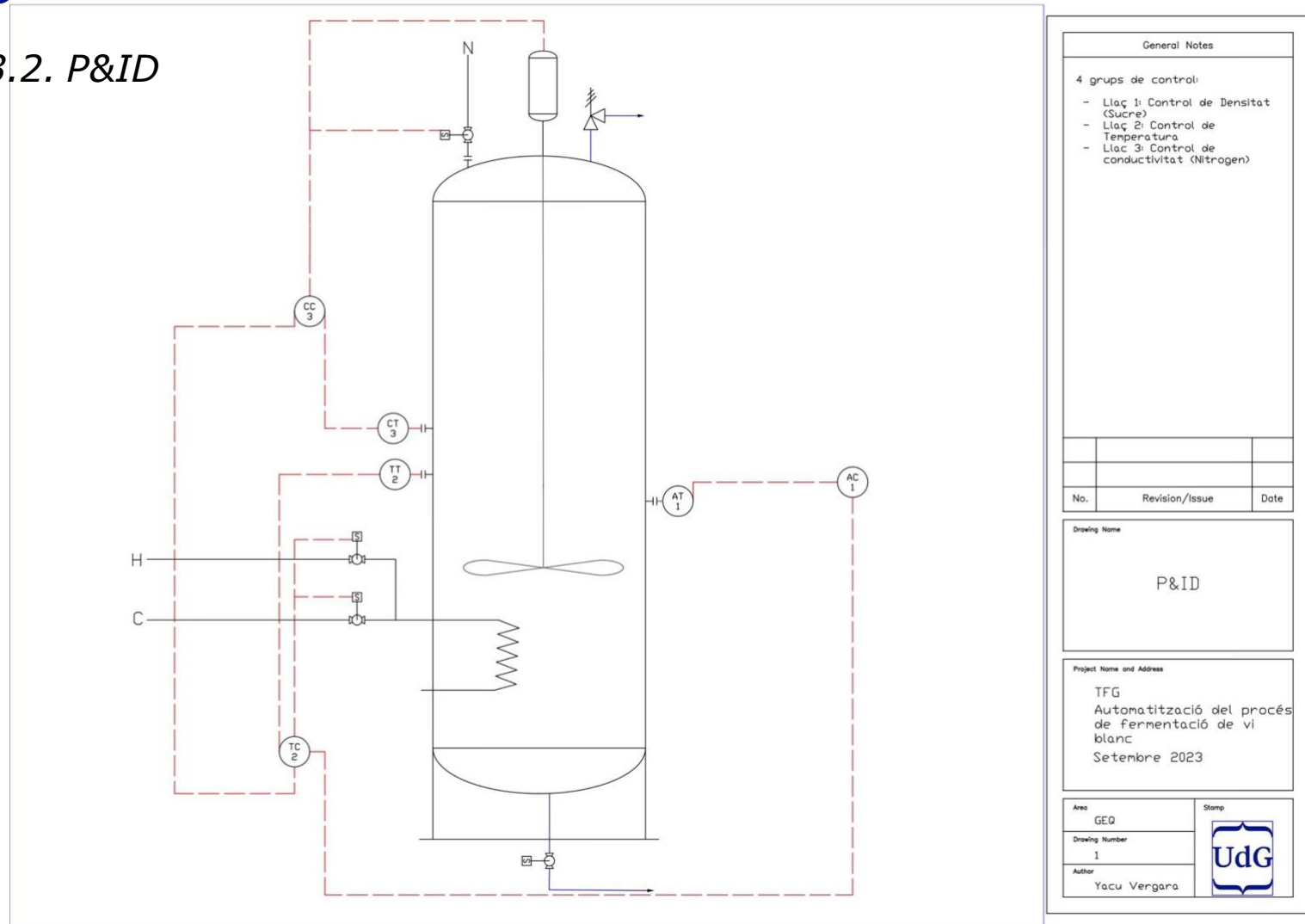
El sucre és un dels principals reactius de la fermentació alcohòlica, la seva concentració proporciona valuosa informació del progrés del procés. Pel que fa a referència al mesurament en línia de sucres tenim diferents tecnologies actuals que ens poden servir.

Per una banda, tenim algunes tecnologies com l'espectrometria, que funciona irradiant amb llum de diferents longituds d'ones a la mostra. En

funció de la quantitat de llum absorbida es poden identificar diferents components, entre ells el sucre. Un altra manera per exemple, seria utilitzar densímetres i obtenir mesures indirectes de la concentració de sucres. Bàsicament, tenim un tub de vidre que vibra a una determinada freqüència i en emplenar-lo amb un líquid aquesta vibració oposa una resistència que fa que la freqüència disminueixi. Aquesta diferència entre la freqüència de vibració és la que utilitzen els densímetres per conèixer la densitat i altres paràmetres relacionats com el sucre. Però, com en tot procés en què es vol controlar un paràmetre, com més exactitud en la mesura, millor. Per aquest motiu, el mètode de mesura directa serà el que s'utilitzarà en aquest procés. Quant a la mesura de la concentració de sucre durant la fermentació, es sap que és una variable que igual que les altres, també genera gradients de concentració. Normalment, la posició més exacta per prendre mesures és al centre del tanc, no només en altura sinó també en diàmetre. A prop de les parets es troben majors concentracions per culpa de gradients de temperatura i activitat del llevat.

A continuació s'exposarà un diagrama P&ID amb tots els sensors mencionats en aquest apartat.

7.3.2. P&ID



Il·lustració 14. P&ID del procés d'automatització de la fermentació alcohòlica. Tenim un 4 llaços de control. AT 1 es el sensor refractòmetre per analitzar els brixs en temps real. Aquesta informació és passada al controlador AC 1. En el segon llaç tenim un sensor RTD (TT 2) que envia la informació a un controlador de temperatura TC 2. En el tercer llaç tenim el un sensor de conductivitat que juntament amb un controlador de conductivitat controlen la concentració de nitrogen assimilable al tanc. El controlador CC 3, ahora té implementat el model de predicció dissenyat. Aquest està en constant intercanvi d'informació i va actualitzant les consignes de nitrogen i temperatura. Ahora, es controlen les vàlvules per la refrigeració o calefacció i l'addició de nitrogen.

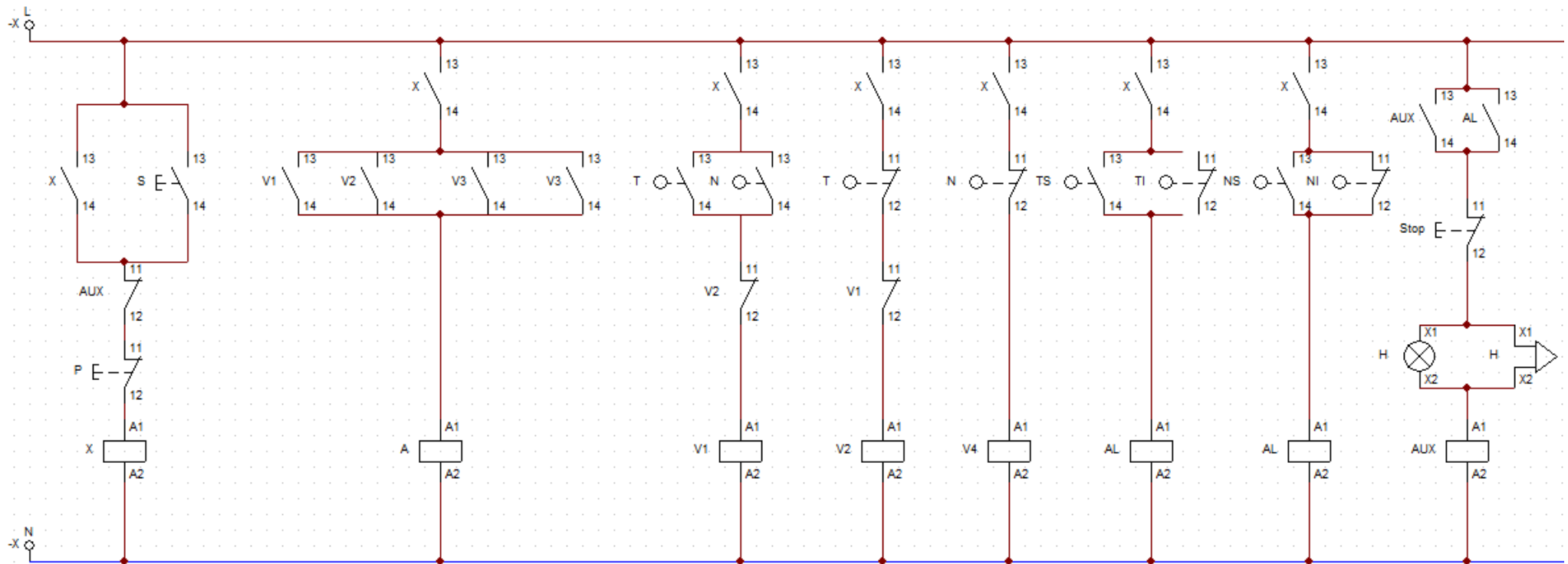
7.3.3. Estratègia de control

Una vegada definides totes les variables de control, és crucial desenvolupar un algoritme que determini les accions a prendre en cada possible situació del sistema. És important destacar que aquest sistema de control estarà estretament vinculat al model matemàtic anteriorment generat. En aquest context, tots els punts de referència (SP) del sistema es definiran mitjançant el model. A partir d'aquí, es despleguen dos principals variables independents: la temperatura (T) i el nitrogen assimilable (N), i es consideren tres escenaris possibles per a cada variable:

- SP's definits pel model i la simulació
- En relació a la temperatura del sistema:
 - $T > SP_T \rightarrow$ Necessita refredar el sistema \rightarrow cooling (V1)
 - $T < SP_T \rightarrow$ Necessita escalfar el sistema \rightarrow heating (V2)
 - $T = SP_T \rightarrow$ El sistema es troba en el punt ideal, sense necessitat d'intervenció.
- Pel que fa al nitrogen assimilable del sistema:
 - $N > SP_N \rightarrow$ Té un excés de nitrogen, el que pot provocar un augment en la velocitat de la reacció i impactar negativament en les característiques organolèptiques del ví.
 - Afegir més llevat a la fermentació (incrementar X) per augmentar la demanda de nitrogen sense augmentar la velocitat de reacció significativament.
 - Reduir la temperatura per disminuir el consum de nitrogen i controlar la velocitat de la reacció.
 - $N < SP_N \rightarrow$ Hi ha una manca de nitrogen, i es requereix addicionar-ne més \rightarrow addició (V4)
- A més, s'han d'implementar altres mesures com:
 - Activar una alarma (AL) en casos de N i T excessivament alts o baixos, o quan la predicció del model es desvii significativament dels valors reals de la fermentació.
 - Activar els agitadors (A) quan s'afegeix un additiu o es vol assolir alguna temperatura per optimitzar l'homogeneïtzació.

Aquesta sèrie de condicions lògiques es plasmaran en el diagrama de contactes. Aquest diagrama representarà l'estructura lògica que usarà el controlador:

7.3.4. Diagrama de contactes



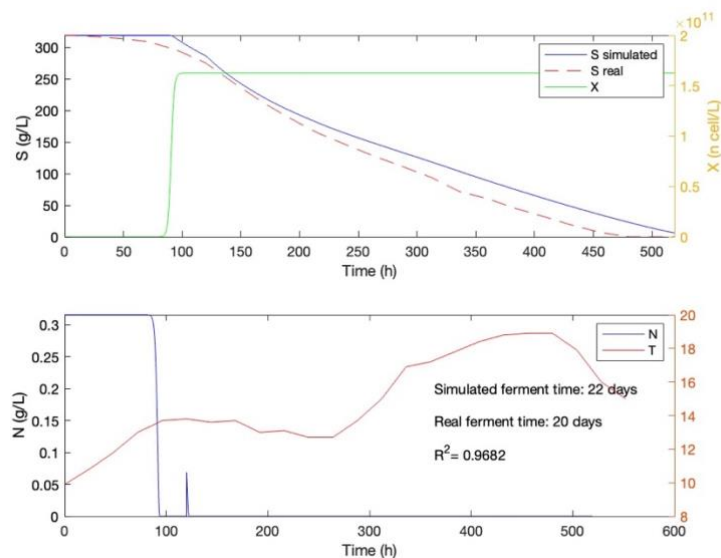
Il·lustració 15. Diagrama de contactes del procés d'automatització de la fermentació alcohòlica. On S l'interruptor per començar la maniobra, P es l'interruptor de parada d'emergència. V1 es la vàlvula que obra la refrigeració. V2 es la vàlvula que obra la calefacció. V4 es la vàlvula per afegir nitrogen al tanc. AL es el contactor que activa el sistema d'alarma quan les variables de T i N assoleixen valors límits. L'alarma té un sistema per desconnectar tota la maniobra i no deixa de funcionar fins que s'actua sobre el pulsador Stop.

8. DISCUSSIÓ

8.1. MODEL DE MALHERBE

A continuació es valorà el sistema generat amb dades de fermentacions reals. Cal recalcar que es té una base de dades de tres veremes dutes a terme a Romania (2021-2022) i una a Nova Zelanda (2023). Aquestes dades estaran penjades juntament amb el codi a GitHub <https://github.com/YakuVergara/TFG/tree/Data>.

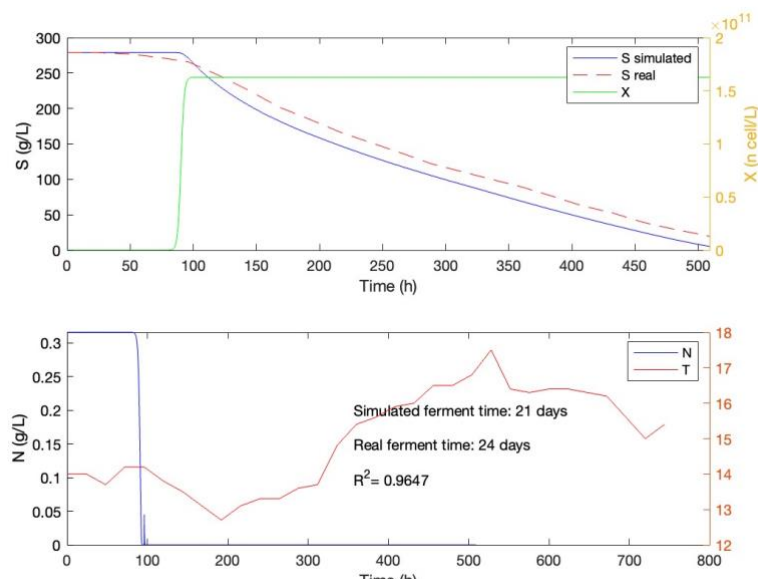
A continuació es planteja un estudi amb diferents fermentacions reals i les respectives simulades per veure com és de fiable el sistema. El que es farà serà mostrar les simulacions envers els valors reals i mostrar la desviació respecte als valors simulats amb els reals. Cal destacar que per les addicions de nitrogen es considera que el rendiment del DAP és del 21%. És a dir de la concentració que s'afegeix al tanc, el 21%, serà nitrogen assimilable i, per tant, és el que s'utilitzarà per fer les simulacions. (Malherbe et al., 2004). Cal destacar també que en totes les dades recollides, no tenim la concentració de nitrogen assimilable inicial. Per aquest motiu s'usaran una concentració mitjana que solen tenir les varietats estudiades (SB, PG ...) de 0.33 g/L.



Il·lustració 16. Simulació fermentació a Romania 2022, varietat Sauvignon Blanc al tanc I20 de 30 m³. Ninit=0.33, Nadd=0.063 a timeaddition=120 h.

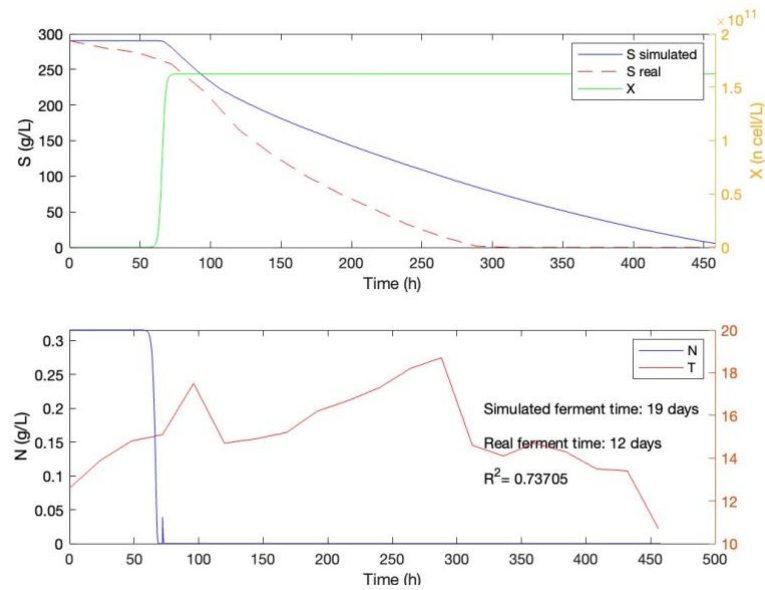
Com es pot veure amb aquesta simulació s'està obtenint un molt bon coeficient de correlació. L'addició de nitrogen en aquesta fermentació es

va fer el 4t dia (120h), una quantitat de 10 kg de DAP que es tradueix en una concentració de 0.069 g/L de nitrogen assimilable. Per altra banda, es veu que tot i l'alta correlació de les dades el temps de fermentació simulat varia de dos dies amb el real. Respecte a la temperatura s'observa que té un comportament més o menys lineal.



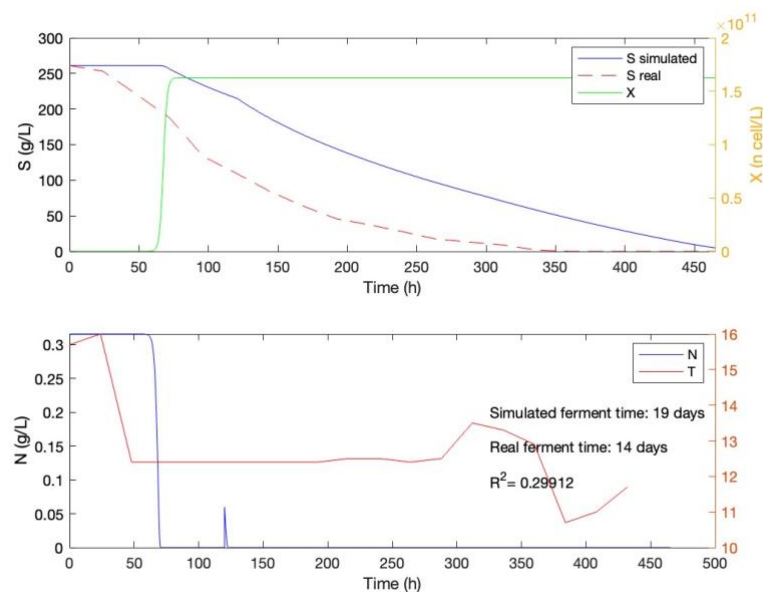
Il·lustració 17. Simulació de fermentació a Romania 2022 amb la varietat Sauvignon Blanc en tanc I10 de 70 m³ de volum. Ninit=0.33 g/L, Nadd=0.045 g/L i timeaddition=96 h.

En aquesta simulació s'ha utilitzat un tanc de major volum per veure com es comporta el programa. Amb una addició de 0.045 g/L a les 96 hores s'observa una alta correlació. Tot i això, el temps de simulació envers el real varia de dos dies aproximadament. La temperatura en aquest cas té una mica més de variància que en el cas anterior, tot i això, s'ha obtingut un bon resultat.



Il·lustració 18. Simulació fermentació a Romania 2022, amb la varietat Pinot Gris en el tanc I18 de 75 m³ de volum. Ninit=0.33 g/L, Nadd=0.037 g/L i timeaddition=72 h.

Per la varietat Pinot Gris es veu una major diferència entre les dades simulades i les reals. L'addició de nitrogen per aquest tanc ha estat de 0.037 g/L a temps 72h. Aquesta discrepància es pot donar per diversos factors, però principalment per aquest tanc tenim unes dades de temperatura una mica més irregulars. Tenim pics de temperatura que ràpidament es corregeixen amb refrigeració. Aquests pics ens representen etapes en què la fermentació va anar massa ràpid. Finalment, tot i la diferència entre les dades es pot observar com la simulació segueix una tendència semblant a la de les dades reals.



Il·lustració 19. Simulació fermentació de Nova Zelanda, varietat Saugvingnon Blanc, amb tanc 120:07M de 120 m³ de volum. Ninit=0.33, Nadd=0.01575 g/L i timeaddition=120 h

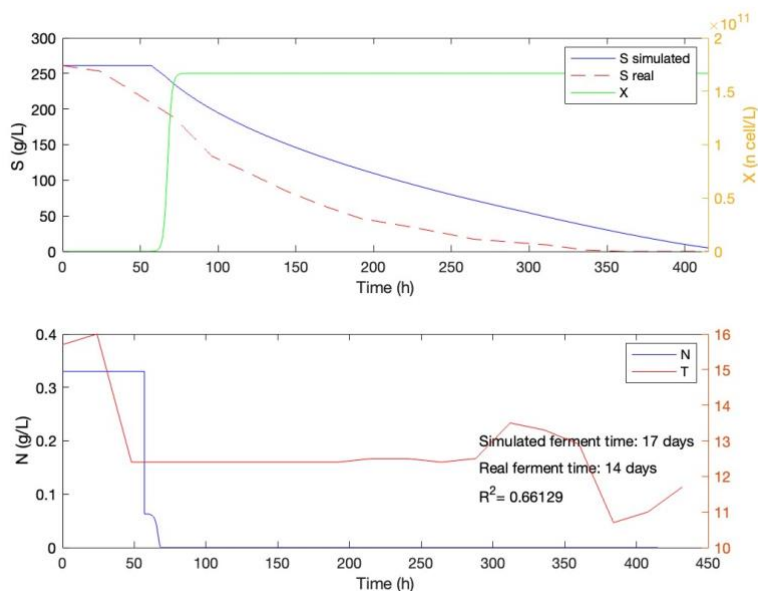
En aquesta fermentació tenim una gran discrepància en el factor de correlació. La temperatura no té un comportament tan estrany. S'observa que la fermentació real va molt més ràpid que la simulació. S'aprofitarà aquesta fermentació amb un molt mal coeficient de correlació per provar l'eficàcia de l'optimitzador.

8.2. OPTIMITZADOR

Tal com s'ha comentat a l'apartat anterior (7.2) s'ha generat un optimitzador de les variables Nadd i timeaddition per millorar el procés de fermentació alcohòlica. En aquest apartat es provarà aquesta aplicació amb les dades estudiades anteriorment. Justament pel cas anterior del tanc 120:07M de Nova Zelanda s'ha obtingut un coeficient de correlació molt dolent. La resposta obtinguda amb l'optimitzador ha sigut:

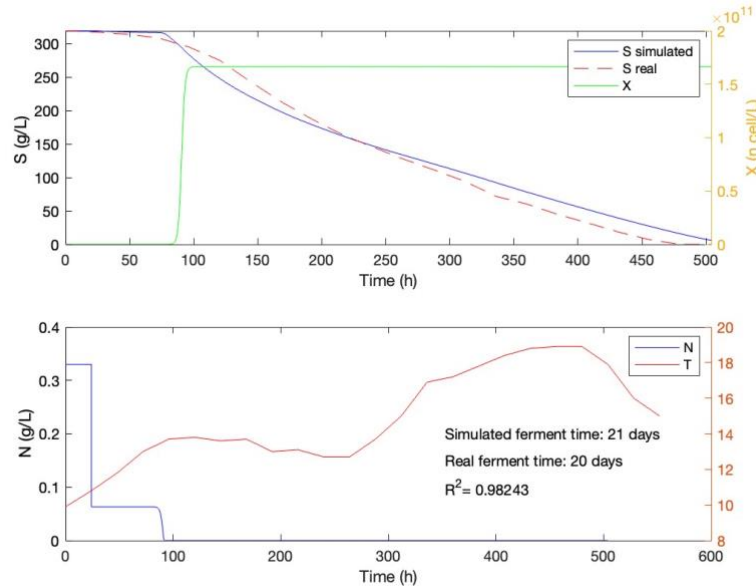
- Nadd_optimitzat=0.063 g/L
- Timeaddition_optimitzat=57 h

Aquests valors ens donen un millor comportament respecte a els valors reals i una petita disminució en el temps de fermentació simulat.



Il·lustració 20. Simulació fermentació Nova Zelanda del tanc 120:07M de 120 m³ de volum amb les dades optimitzades. Ninit=0.33 g/L, Nadd=0.063 g/L i timeaddition=57 h

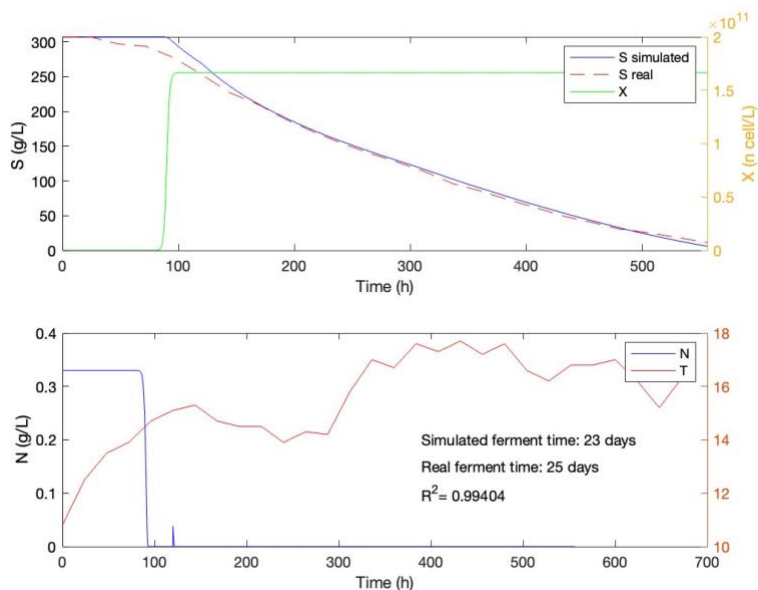
Com es pot veure, obtenim una millora considerable en l'afinitat del model a la realitat. D'igual manera, la simulació passa d'un temps de fermentació de dinou dies a disset dies. Tot i això, les tendències del consum de sucre s'assemblen a les reals.



Il·lustració 21. Simulació fermentació Romania 2022, tanc I20 amb 30 m³ de volum amb dades optimitzades. Ninit=0.33 g/L, Nadd=0.063 g/L i timeaddition=24 h

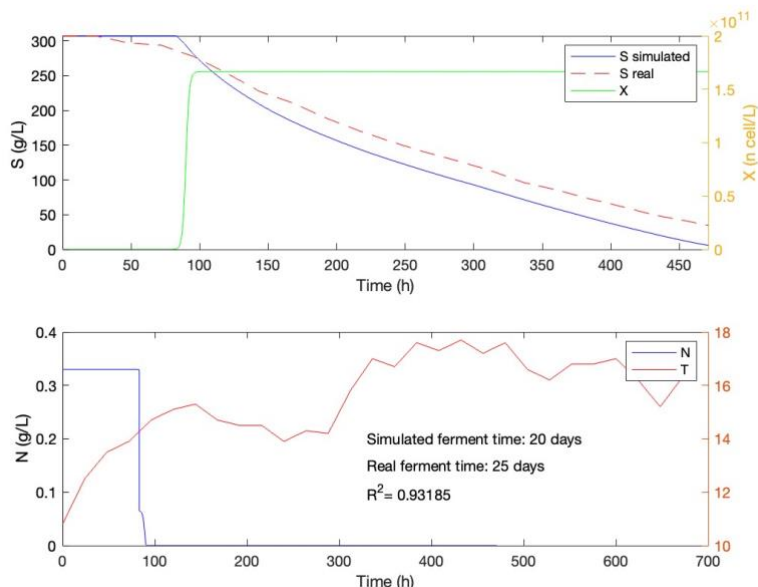
En aquesta optimització l'efecte no és tan considerable com en l'anterior, ja que la simulació amb les dades reals ja era bona de per si. Tot i això, s'observa que el programa ha obtingut una fermentació més curta amb les mateixes dades inicials.

A continuació, s'utilitzarà l'optimització en alguna fermentació real que hagi estat lenta i s'estudiaran possibles motius i si la resposta optimitzada dona millors resultats.



Il·lustració 22. Simulació de fermentació de Romania varietat Pinot Noir Rose amb tanc A10 de 220 m³ de volum. Les condicions inicials han estat $N_{init}=0.33$ g/L, $N_{add}=0.03818$ g/L i $timeaddition=120$ h.

Tot i observar una gran similitud en les dades, s'intentarà millorar el temps d'aquesta fermentació. Cal recalcar que aquesta fermentació es fa un tanc de gran volum. Aquestes fermentacions són més delicades pel simple fet que al tenir major nombre de reactius fa que sigui un procés més complex, ja que hi ha un major nombre de variacions del mateix metabolisme del llevat que el programa no pot simular.



Il·lustració 23. Simulació del tanc A10 amb dades optimitzades. $N_{init}=0.33$ g/L, $N_{add}=0.065$ g/L i $timeaddition=83$ h.

Com es pot veure en la simulació el temps de fermentació respecte al real es redueix en cinc dies amb els paràmetres optimitzats. Tot i no ser una diferència tan gran, és una diferència considerable perquè la reducció d'alguns dies en la fermentació de diferents tancs acabarà fent que s'obtingui un major rendiment.

Cal destacar també que el programa d'optimització conte uns delimitadors (tal com explicat anteriorment). Aquests delimitadors respecten la legislació actual i els límits de coherència imposats. El valor real obtingut com a millor valor de Nadd ha sigut de 0.0786 g/L. Aquest valor a l'estar per sobre dels 0.065 g/L màxims que es poden afegir a la UE. Traient aquesta limitació, el temps de fermentació es podria millorar fins als 17 dies, reduint un total de 168 h o una setmana entera.

8.3. POSSIBLES MILLORES

El nostre model representa un rendiment positiu. Mostra especial utilitat en la simulació de fermentacions passades. No obstant això, la intenció inicial d'aquest model era la seva aplicació per poder predir la fermentació alcohòlica amb exactitud. Donat que en essència es necessita el control de dues variables per aquest objectiu, el nostre model només pot influir en una d'elles (addicions de nitrogen). Resulta imprescindible dotar al model de la capacitat de determinar les temperatures òptimes requerides en cada moment de la fermentació. Per tant, és imperatiu incorporar un model tèrmic capaç de considerar els fluxos de calor del sistema i que pugui anticipar l'acció a aplicar al sistema de manera dinàmica.

El següent pas implicaria integrar el model de Malherbe en un controlador que pogués operar automàticament amb aquest sistema. Aquest controlador hauria d'utilitzar la informació captada pels sensors, ingressar-la al model i obtenir les millores (SP) als actuadors i sensors. El controlador seguiria una estructura PID.

Finalment, seria altament beneficiós la implementació del control del condicionament del most. Aquest procés posterior té un gran impacte en la fermentació alcohòlica. Factors com el pH, la turbidesa i l'acidesa són crucials pel funcionament òptim del llevat. La capacitat de controlar aquest procés reduiria substancialment les interferències que poden provocar desviacions en la fermentació. D'aquesta manera, es podria aconseguir un procés encara més robust i reproduïble.

9. CONCLUSIONS

El nostre treball ha permès desenvolupar un sistema teòric per automatitzar el procés de fermentació alcohòlic de vins blancs i rosats. Mitjançant un model matemàtic de predicció que simula les fermentacions determinant les millors consignes, i una implementació pràctica que inclou controladors, sensors i actuadors, s'ha aconseguit una solució que respon de manera eficaç als objectius plantejats.

- 1) Un dels objectius era dissenyar un model per predir el comportament de la fermentació en temps real. Segons els resultats recollits s'ha pogut observar que el model és bastant fidel a la realitat. Tanmateix, s'ha observat que les discrepàncies entre el model i la realitat tendeixen a augmentar en situacions amb canvis significatius de temperatura, o fermentacions molt ràpides o molt lentes.
- 2) El model matemàtic en si ja pot regular els paràmetres com l'addició de nutrients, i optimitzar el procés i fer-lo més reproduïble. Tot i això, el model encara té certes limitacions respecte a la realitat. Serà de vital importància incorporar la temperatura com un paràmetre a optimitzar. D'aquesta manera, la fermentació alcohòlica quedaria en gran part definida.
- 3) La implementació d'un sistema d'automatització ha estat assolit amb èxit. S'ha determinat que, per tenir un control suficient de la fermentació alcohòlica, només es necessiten tres tipus de sensors: refractòmetre/densímetre, conductímetre, i un sensor de temperatura. El disseny del sistema de control ha estat simplificat i s'ha centrat en el diagrama de contactes i el P&ID.
- 4) La recopilació de dades durant les experiències laborals passades ens ha permès validar la veracitat del nostre model, i aplicar les modificacions pertinents per adaptar-lo el més possible a la realitat.
- 5) L'optimització implementada al model ha permès obtenir millores considerables en el temps de fermentació. Amb el conjunt de dades treballat, s'han aconseguit millores de fins a cinc dies en el temps de fermentació simulat. Es podria estalviar temps i costos considerables si s'implementés en una bodega real. Això sí, falta provar la viabilitat real d'aquesta optimització mitjançant una fermentació utilitzant estrictament les dades proporcionades pel model.
- 6) El sistema encara té moltes àrees de millora. Començant per l'optimització de la temperatura, fins a la implementació d'un controlador que interpreti les respostes del model. Serà d'interès també, incloure l'automatització del condicionament del most.

10. PRESSUPOST I PLANIFICACIÓ

En aquest apartat s'enfocarà en donar un valor a la feina feta i a l'impacte ambiental de l'activitat estudiada.

10.1. MÀ D'OBRA

Les hores invertides en aquest treball oscil·len al voltant de les 400 h. Tot això contant la durada mitjana que s'inverteix en el TFG, però les hores reals dedicades són bastants més. Tot això sense contar les veremes fetes a Romania i Nova Zelanda.

Mà d'obra	Preu (€/h)	nº hores	Import
Enginyer			
Químic	15	350	5,250.00 €

10.2. RECURSOS

En recursos s'inclourà tot el que s'ha utilitzat per fer aquest treball, incloent-hi els programes utilitzats i l'equip utilitzat.

Recurs	preu (€)	Unitats	Import
Matlab_R2022b			
Academic	500.00 €	1	500.00 €
Macbook pro 2020	1,500.00 €	1	1,500.00 €
AutoCAD	291.00 €	1	291.00 €
Cade_Sim	0.00 €	1	0.00 €
Office	150.00 €	1	150.00 €
total			2,441.00 €

S'ha inclòs el preu d'aquells programes utilitzat i el preu aproximat per la llicència temporal (un any o més).

10.3. MATERIALS

En aquesta part s'inclouran tots els materials que s'haurien d'utilitzar si s'implementés el prototip a la realitat. Tots els preus són aproximats i s'ha extret la referència de la pàgina [Alibaba](#). També els paràmetres necessaris com la potència frigorífica necessària estan expressats a l'apartat [6.1.6](#). Els enllaços seran adjunts:

Materials	Preu (€)	Unitats	Import	Link
tanc 500 L + agitador + camisa Glycol Chiller (>5.9 kW) + Controlador Temp	2,000.00 €	1	2,000.00 €	Link 1
Dipòsit 100 L glycol	150.00 €	1	150.00 €	Link 3
Conduct Sensor	290.00 €	1	290.00 €	Link 4
Refractometer + thermal sensor	1,500.00 €	1	1,500.00 €	Link 5
Dipòsit addicions + agitador	1,700.00 €	1	1,700.00 €	Link 6
total			8,640.00 €	

10.4. TOTAL

Pressupost total de la implementació real d'aquest TFG, tot des d'un punt de vista teòric i orientatiu per possibles inversors.

Total TFG	
Mà d'obra	5,250.00 €
Recursos	2,441.00 €
Materials	8,640.00 €
total	16,331.00 €

10.5. ESCALABILITAT

En aquest apartat, es durà a terme un estudi sobre la possibilitat d'escalar aquest projecte per a una bodega real que disposi d'aproximadament 100 tancs, i s'analitzarà el pressupost d'inversió inicial necessari. Com aquest projecte es centra en l'automatització, l'escalabilitat es basarà en calcular el cost de la implementació del sistema d'automatització a gran escala en una bodega. Per a això, serà necessari adquirir sensors suficients per a cobrir tots els tancs i disposar d'un tanc de major volum per a les addicions de nitrogen.

Materials	preu	unitats	import	link
Conduct Sensor	139.00 €	100	13,900.00 €	Link 4
Refractometer + thermal sensor	1,180.00 €	100	118,000.00 €	Link 5
10 m3 tanc addicions	8,000.00 €	1	8,000.00 €	Link 7
total			139,900.00 €	

D'una manera simplificada, es pot avaluar l'escalabilitat d'aquest projecte. Cal tenir en compte diversos factors, com els honoraris per l'empresa que realitza la implementació (en aquest cas, nosaltres), els costos de mà d'obra per a la instal·lació dels sensors en els tancs i les despeses addicionals associades amb la integració del software amb els sistemes existents de la bodega. Aquesta és una visió inicial de l'escalabilitat, i caldria realitzar un estudi més detallat per obtenir una estimació precisa.

10.6. COST AMBIENTAL

Actualment, mai està de més dedicar un apartat a l'estudi de l'impacte que pot tenir una activitat. Per petita que sigui, sempre tindrà conseqüències secundàries pel planeta i pel medi ambient, llavors s'han de considerar.

La indústria del vi, com molts processos agrícoles presenta un important impacte ambiental. Alguns dels possibles impactes poden ser:

- Ús d'aigua: es necessiten grans quantitats d'aigua per regadiu, netejament d'equipament, entre d'altres.

- Ús de químics: Pesticides i fertilitzants usats en vinyes poden impactar el sòl i la qualitat de l'aigua.
- Grans necessites energia: Es necessiten grans quantitats d'energia per refrigerar una bodega, per l'ús de grans maquinàries com premses o filtres.
- Emissions de les fermentacions: Les fermentacions alcohòliques alliberen CO₂. Aquest gas contribueix a l'efecte hivernacle i afecta el medi ambient. Com a mitjana, una fermentació allibera de 0,8 a 1 g CO₂/g sucre metabolitzat.

En general, en funció de la mida de la bodega, sumant tots els processos com, consum d'energia, transport i la gestió de residus, pot generar desenes de milers de tones mètriques de CO₂ per any. Un exemple podria ser, l'any 2017 a Austràlia es van estimar 1,6 milions de tones de CO₂ generades pel sector vinícola. Tot i no ser una dada excessivament gran tenint en compte el que pot produir algun altre sector, és un impacte considerable.

Per el aquest estudi es pot estimar:

- La mitjana de sucres inicials es de aproximadament 230 g/L (21 °Brix) de sucre. Es sol fermentar fins als 5 – 4 g/L. Això dona una diferència de 226 g de sucre metabolitzats.

$$\frac{1 \text{ g } CO_2}{\text{g sucre metabolitzat}} * 226 \text{ g/L sucre metabolitzat} = \frac{226 \text{ g } CO_2}{L \text{ vi}}$$

- La producció de la bodega de Romania és de 15000 tones de vi. Això ens porta:

$$15000 * 10^3 \text{ kg} \frac{\text{vi}}{0.992 \frac{\text{kg}}{L}} = 15120,1 * 10^3 L \text{ de vi}$$

$$15120,1 * 10^3 * 226 = 3.417 * 10^9 \text{ g de } CO_2$$

- Com es pot veure per la bodega de romania la producció de CO₂ ha estat de 3417 tones de CO₂.
- Considerant també l'energia consumida d'una bodega d'aquestes dimensions:

Segons l'estudi (Fernández, 2015) el consum aproximat per bodegues de vi es de **10,98 kWh per hectolitre de vi.**

$$Capacitat = 15120,1 \text{ hL de vi}$$

$$E_{\text{electrica}} = 10,98 * 15120,1 = 166018,698 \text{ kWh}$$

Considerant també l'estudi (*Factor de emissió de la energia elèctrica*, s.d.) tenim que a l'any 2021 el factor de emissió del mix d'energia elèctrica va ser de:

$$259 \frac{g \text{ CO}_2}{kWh}$$

Això ens porta:

$$259 * 166018,698 = 42,99 * 10^6 \text{ g CO}_2$$

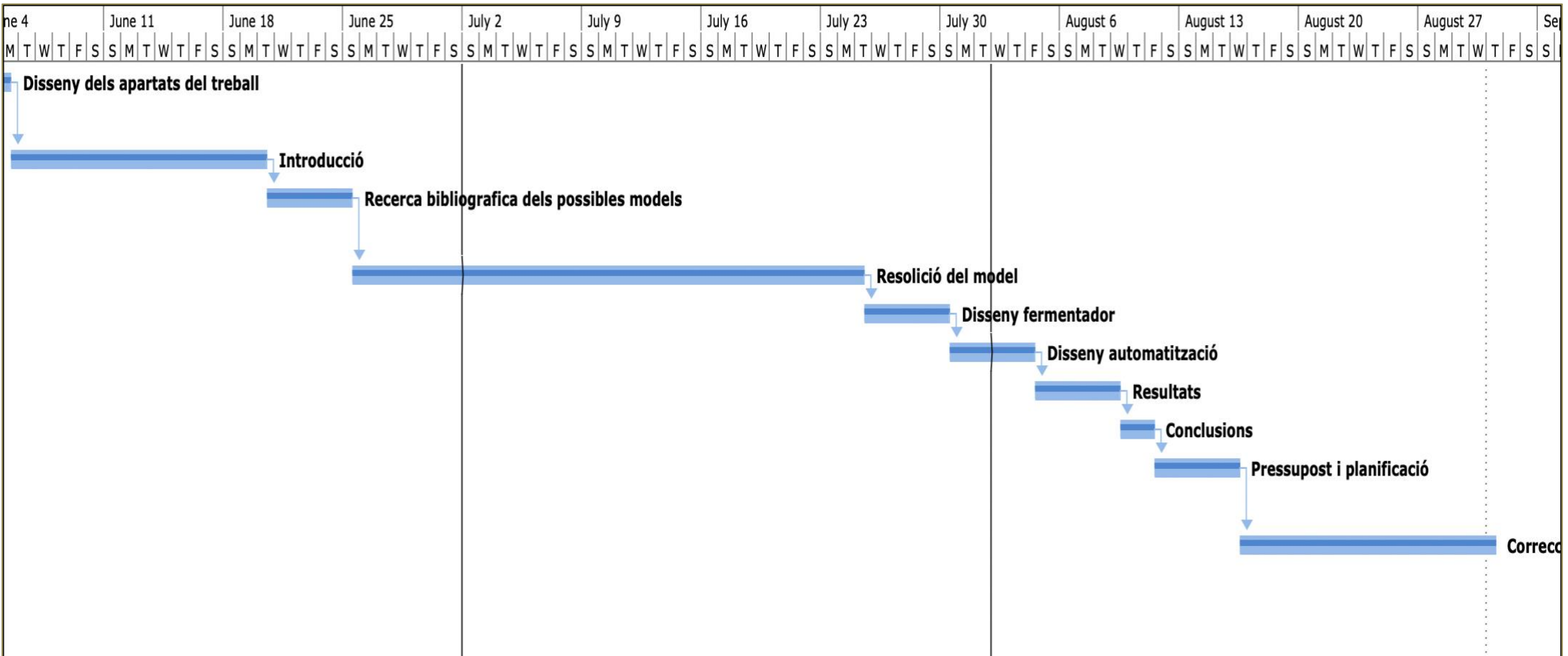
Unes 43 tones de CO2 a través del consum elèctric.

En total tenim una producció equivalent a **3460 tones de CO2**.

10.7. PLANIFICACIÓ

Tasca	Recurs	Durada	Començament	Finalització	Treball (h)
Disseny dels apartats del treball	Disseny dels apartats del treball	0.5 days	5/6/23	5/6/23	4
Introducció	Introducció	15 days	5/6/23	20/6/23	120
Recerca bibliografica dels possibles models	Recerca bibliografica dels possibles models	5 days	20/6/23	25/6/23	40
Resolició del model	Resolició del model	30 days	25/6/23	25/7/23	240
Disseny fermentador	Disseny fermentador	5 days	25/7/23	30/7/23	40
Disseny automatització	Disseny automatització	5 days	30/7/23	4/8/23	40
Resultats	Resultats	5 days	4/8/23	9/8/23	40
Conclusions	Conclusions	2 days	9/8/23	11/8/23	16
Pressupost i planificació	Pressupost i planificació	5 days	11/8/23	16/8/23	40
Correcció general	Correcció general	15 days	16/8/23	31/8/23	120
total hores			350		

10.7.1. Diagrama de Gantt



Il·lustració 24. Diagrama de Gantt de la planificació d'aquest projecte elaborat amb el software Project plan 365 (mac user).

11. BIBLIOGRAFIA

- Cantide, J. (s.d.). *¿Qué son los portainjertos y por qué son tan importantes?* Recuperat 10 gener 2023, de <https://www.vinetur.com/2020071561059/que-son-los-portainjertos-y-por-que-son-tan-importantes.html>
- Colombié, S., Latrille, E., & Sablayrolles, J.-M. (2007). Online estimation of assimilable nitrogen by electrical conductivity measurement during alcoholic fermentation in enological conditions. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 103(3), 229-235. <https://doi.org/10.1263/jbb.103.229>
- El Haloui, N., Picque, D., & Corrieu, G. (1988). Alcoholic fermentation in winemaking: On-line measurement of density and carbon dioxide evolution. *Journal of Food Engineering*, 8(1), 17-30. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(88\)90033-7](https://doi.org/10.1016/0260-8774(88)90033-7)
- Factor de emisión de la energía eléctrica: El mix eléctrico.* (s.d.). Cambio climático. Recuperat 3 setembre 2023, de http://canviclimatic.gencat.cat/es/actua/factors_demissio_associats_a_lenergia/
- Fernández, J. A. (2015, noviembre 30). Ahorro energético en bodegas: Las mejores medidas. *Fusión Ingeniería Eficiente*. <https://fusioningenieria.com/ahorro-energetico-bodegas-cavas/>
- Flanzy, C. (2003). *Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos*. Mundi Prensa Libros. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=1670>
- Howe, P. A., Worobo, R., & Sacks, G. L. (2018). Conventional Measurements of Sulfur Dioxide (SO₂) in Red Wine Overestimate SO₂ Antimicrobial Activity. *American Journal of Enology and Viticulture*, 69(3), 210-220. <https://doi.org/10.5344/ajev.2018.17037>
- Huamán, C. (s.d.). *APUNTES TRANSFERENCIA DE CALOR*. Recuperat 27 gener 2023, de https://www.academia.edu/6869402/APUNTES_TRANSFERENCIA_DE_CALOR
- Jackson, R. S. (2008). *Wine Science: Principles and Applications*. Academic Press.
- LAFFORT®—HERRAMIENTAS DE TOMA DE DECISIONES.* (s.d.). Laffort. Recuperat 4 febrer 2023, de <https://laffort.com/es/oad/>

- Lagarias, J., Reeds, J., Wright, M., & Wright, P. (1997). *Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Algorithm in Low Dimensions*.
- Malherbe, S., Fromion, V., Hilgert, N., & Sablayrolles, J.-M. (2004). Modeling the effects of assimilable nitrogen and temperature on fermentation kinetics in enological conditions. *Biotechnology and Bioengineering*, 86(3), 261-272. <https://doi.org/10.1002/bit.20075>
- Peynaud, E. (1984). *Knowing and making wine*. Wiley. https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Knowing+and+making+wine&author=Peynaud%2C+Emile.&publication_year=1984
- Reglamento (CE) nº 1622/2000 de la Comisión de 24 de julio de 2000 que fija determinadas disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) nº 1493/1999, por el que se establece la organización común del mercado vitivinícola, e introduce un código comunitario de prácticas y tratamientos enológicos.* (s.d.). Portal de Salud de la Junta de Castilla y León. Recuperat 4 febrer 2023, de <https://www.saludcastillayleon.es/institucion/es/recopilacion-normativa/seguridad-alimentaria/bebidas/reglamento-ce-nº-1622-2000-comision-24-julio-2000-fija-dete>
- Regodón Mateos, J. A., Pérez-Nevado, F., & Ramírez Fernández, M. (2006). Influence of *Saccharomyces cerevisiae* yeast strain on the major volatile compounds of wine. *Enzyme and Microbial Technology*, 40(1), 151-157. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.10.048>
- Sablayrolles, J. M. (2009). Control of alcoholic fermentation in winemaking: Current situation and prospect. *Food Research International*, 42, 418-424. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2008.12.016>
- Sablayrolles, J.-M., & Barre, P. (1993). Kinetics of Alcoholic Fermentation Under Anisothermal Enological Conditions. I. Influence of Temperature Evolution on the Instantaneous Rate of Fermentation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 44(2), 127-133.
- The Science of Enzymes in Winemaking.* (2019, maig 2). SevenFifty Daily. <https://daily.sevenfifty.com/the-science-of-enzymes-in-winemaking/>
- Vino de España. (2022). En *Wikipedia, la enciclopedia libre*. https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Vino_de_Espa%C3%B1a&oldid=147705205