

Patrocinadores:



Colaboradores:



GESTIÓN DEL OXÍGENO Y ELABORACIÓN Y ENVEJECIMIENTO EN ENVASES ALTERNATIVOS

XIII ENCUENTRO TÉCNICO 22 DE FEBRERO DE 2018



Fundación
para la
Cultura del **Vino**





Patronato de la Fundación

Ministerio de Agricultura y Pesca,
Alimentación y Medio Ambiente

Vinos de los Herederos del Marqués de Riscal

Bodegas La Rioja Alta, S.A.

Bodegas Muga

Bodegas Terras Gauda

Bodegas Vegas Sicilia

EDITA

Fundación para la Cultura del Vino

Atenas, 2 1º
28224 Pozuelo de Alarcón (Madrid)
info@culturadelvino.org
www.culturadelvino.org
91 799 29 80

PRESIDENTE

Guillermo de Aranzabal

VICEPRESIDENTE

Pablo Álvarez

GERENTE

Rafael del Rey Salgado

Todos los derechos reservados:

© *Fundación para la Cultura de VIno*
Madrid 2018

COORDINACIÓN

Salvador Manjón y María Gasca

DISEÑO Y MAQUETACIÓN

Magic Circus



La barrica de roble como recipiente activo: una revisión crítica de los conocimientos pasados y actuales

**María del Alamo-Sanza
e Ignacio Nevares Domínguez**

Grupo UVaMOX. Universidad de Valladolid.

maria.alamo.sanza@uva.es

La barrica de roble como recipiente activo: una revisión crítica de los conocimientos pasados y actuales

María del Alamo-Sanza e
Ignacio Nevares Domínguez

Grupo UVaMOX-Universidad de Valladolid

maria.alamo.sanza@uva.es

INTRODUCCIÓN

La conservación y envejecimiento de los vinos en barricas es una práctica que se ha venido empleando desde la antigüedad. Según las evidencias descritas las barricas de roble y de castaño fueron las más frecuentemente utilizadas en el siglo XVI, y especialmente las de roble por contar esta madera con resistencia, flexibilidad, y relativa impermeabilidad a los líquidos, propiedades fuertemente influenciadas por la anatomía de la madera. La barrica, además de ser un recipiente impermeable a los líquidos, es un recipiente activo porque cede los compuestos propios de la madera con la que se ha fabricado, y también permite una oxigenación leve del vino que mejora la integración entre los compuestos del vino y los compuestos que cede la madera, definiendo todos estos procesos las características del vino final.

Existen varios trabajos que revisan los distintos tipos de compuestos que cede la barrica al vino mejorando sus características químicas y sensoriales, pero apenas existen trabajos que describan el funcionamiento de una barrica como contenedor interactivo con el vino. Este trabajo analiza los algunos factores que afectan a la capacidad de intercambio gaseoso de la barrica como son la aparición de depresión en su interior; la formación de un espacio de cabeza, las diferentes vías de entrada de oxígeno, el efecto de la anatomía de la madera y el papel de la humedad de la madera. Finalmente se ofrece una hipótesis sobre el funcionamiento de la barrica como recipiente activo microoxigenador del vino, que determina la forma en la que interactúa con el vino que contiene durante el proceso de envejecimiento

Texto extraído del artículo titulado «*Oak wine barrel as an active vessel: A critical review of past and current knowledge*» de María del Alamo Sanza e Ignacio Nevares, publicado en *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 2017 y disponible en <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408398.2017.1330250>

I. TASA DE TRASFERENCIA DEL OXÍGENO DEL AIRE AL VINO DE LA BARRICA

La tasa de entrada de oxígeno en las barricas se expresa como la cantidad de oxígeno que entra en la barrica llena de vino durante un año, normalmente como mg/L.año. Distintos autores han abordado este aspecto desde hace muchos años. La primera alusión a esta entrada del oxígeno atmosférico hacia el interior de la barrica la realizó Ribereau-Gayon en 1933 (Tabla 1). Este autor en su tesis doctoral confirmó que en las barricas llenas, por lo tanto con la madera húmeda, entraba oxígeno en tasas entre 15 y 45 mg/L en un año [1]. Más tarde Amerine and Joslyn [2] describieron los trabajos que Frolov-Bagreev y Agabal'iants [3] que cuantificaron el oxígeno absorbido por el vino envejecido en barricas de 250L obteniendo 40 mL de oxígeno el primer año y 30 mL de oxígeno el segundo, mientras que Prillinger en 1965

lo cuantificó entre 2,8 y 7 mL/L [4]. Por otro lado, Singleton en sus primeros trabajos indicó que las paredes de las barricas eran permeables al oxígeno (Singleton, 1974), aunque posteriormente argumentó que el aire no llega al vino cuando la madera está húmeda [5]. Postuló que el oxígeno y el nitrógeno no debían difundir a través de la duela húmeda y “rellenar” el espacio de cabeza, porque si fuera así no se formaría el vacío que Peterson había medido en el interior de la barrica [5,6]. También estableció una de las ideas más extendidas y es que el oxígeno entra en la barrica únicamente por la madera seca de la parte superior en contacto con el espacio de cabeza. Es decir, que en una barrica con cierre hermético a la que no se realizan rellenos durante el envejecimiento, con el paso del tiempo el espacio de cabeza se hará tan grande que el vino no mojará la parte superior de la barrica, entonces la madera se secará y el paso de oxígeno aumentará por esa zona [6], siendo esta una hipótesis ampliamente admitida sobre el funcionamiento de una barrica que envejece al vino. Casi simultáneamente, en 1997 Vivas y Glories midieron los aportes de oxígeno al vino de barricas nuevas llenas, y por tanto con la madera húmeda, construidas con roble francés de Limousin y de Centro [7]. Encontraron que la entrada anual de oxígeno variaba entre 20 y 45 mg/L para barricas nuevas y era de 10 mg/L para barricas de Centro usadas 5 años, siendo durante los últimos 15 años los niveles establecidos como TTO (tasa de transferencia de oxígeno) de barricas de roble francés (tabla 1). En ese mismo trabajo evaluaron el efecto del tapón de la barrica y si se alcanzaba o no la hermeticidad, obteniendo tasas de 45 mg/L.año usando tapón de silicona y 28 mg/L sin cierre hermético. Estos resultados ponen de manifiesto que el oxígeno sí atraviesa por la madera humedecida y confirman lo publicado por Semenenko y col. en 1979 en un trabajo en el que se evaluó la permeabilidad al oxígeno de las duelas de barricas empleadas para envejecer coñac, que estando húmedas mostraron valores de oxígeno disuelto (OD) con bruscos cambios a lo largo del proceso de maduración [8]. Posiblemente esos cambios pudiesen provenir de la pérdida de la depresión generada en el interior de la barrica, lo que ocasionaría la entrada de aire exterior. Por todo ello diseñaron un dispositivo en el que midieron la tasa de entrada de oxígeno por la madera de duelas de diferentes espesores (15, 20 y 26 mm) al someterla a diferentes presiones de oxígeno y obtuvieron tasas de transferencia de oxígeno de la madera directamente proporcionales a la presión del O₂ ejercida y al tratamiento térmico de la madera.

Así, mientras unos autores argumentaron que el oxígeno no entra por la barrica llena de vino porque la madera está húmeda [6,9], otros trabajos demostraron que, sellando las uniones entre las duelas de las barricas llenas durante seis meses, el oxígeno sí entraba hacia el interior de las barricas por la madera [7]. No fue hasta el año 2014 cuando se publicó un trabajo que recogía la medida de la TTO real de barricas durante un año [10]. Concretamente se publicaron los resultados de la medida sistemática durante un año, en condiciones de envejecimiento (llenas), de la TTO de 4 barricas del mismo lote fabricadas con roble francés *Quercus petraea* (Matt.) Liebl. El trabajo presenta la determinación de la OTR de las mismas cuatro barricas medidas 15 veces a lo largo de un año mediante la medida de la acumulación de oxígeno disuelto en su interior con sondas sumergibles optoluminiscentes, cerrando las barricas herméticamente con tapones de silicona y empleando vino modelo que se renovaba y desgasificaba cada vez que se medía la entrada de oxígeno en las barricas, aspecto esencial para simular el gradiente de concentración de oxígeno dentro y fuera de la barrica durante un proceso de envejecimiento. Los resultados indicaron que la OTR disminuía con el tiempo desde el llenado de las barricas, e indicaba que el aumento de la humedad de la madera influía en el descenso de la permeabilidad del oxígeno en la madera, debido a que el oxígeno atmosférico difunde mucho más rápidamente en la madera seca que en la húmeda. En resumen, se estableció la cinética de la permeabilidad al oxígeno en la barrica de roble durante un año.

Además, también se estudiaron 12 barricas nuevas de *Quercus alba* L. y *Quercus petraea* (Matt.) Liebl. Estos resultados confirman el papel que tiene el contenido en humedad de la madera sobre la disminución de la permeación del oxígeno. Cabe destacar que en este trabajo se puso de manifiesto que, al ser la OTR de las barricas dinámica, todos los valores publicados hasta el momento sobrevaloraban la OTR anual de las barricas (Tabla 1).

El oxígeno que entra en la barrica lo puede hacer por la madera o por las uniones entre las duelas o por el tapón. A este respecto en el trabajo ya mencionado de Vivas de 1997 se midieron las principales vías de entrada de oxígeno en dos barricas de roble francés encontrando que de todo el oxígeno que recibirá el vino en un año, el 21% entra por el tapón, el 63% por las uniones entre las diferentes duelas y únicamente un 16% por la madera de las duelas (Tabla 1). Trabajos posteriores para el estudio de lotes de barricas de la misma tonelería, cuatro barricas de roble americano (*Quercus alba*) y 4 de roble francés (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.), establecieron el nivel de entrada del oxígeno por la madera y por las uniones entre las duelas. Analizando lo que entra exclusivamente por la madera, se confirmó que la madera francesa permea más oxígeno que la madera americana. El ensamblaje de las duelas es esencial al estudiar la OTR de las barricas de roble, así en el caso de las barricas fabricadas con roble americano la cantidad de oxígeno que entró por las uniones entre duelas y tapón fue del 50% del total, por lo que entró prácticamente lo mismo que por la madera [12]. En el caso de las barricas de roble francés, se encontró que por la madera entró el 75% de todo el oxígeno que recibirá el vino. Este trabajo confirmó la importancia en la OTR_{global} de las barricas la vía de entrada de la madera, pero también la de las uniones (Tabla 1).

Finalmente mencionar la aproximación de 2003 de Kelly y Wollan, estos autores explicaron la entrada de oxígeno en la barrica centrándose en la madera y haciendo una aproximación del comportamiento de la madera de roble de una duela con el de una membrana semipermeable [13]. Para ello, aplicaron la ley de Fick de la difusión, en la que el flujo de un gas que atraviesa un sólido depende del espesor del sólido, de la diferencia de concentraciones de ese gas a ambos lados del sólido y de la permeabilidad del sólido a ese gas, así, determinaron el máximo caudal de oxígeno que podría atravesar una duela de roble de una barrica. Cuantificando la permeabilidad de la madera en 20 Barrer ($10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$), determinaron que una duela de roble de 27 mm de espesor dejaría pasar un flujo de oxígeno por difusión como máximo de 2.2 mL/L.mes, lo que supone una OTR de 26 mL/L.año (Tabla 1).

Por lo tanto, el oxígeno sí entra en la barrica durante el proceso de envejecimiento y su conocimiento puede ser una herramienta muy importante para el tonelero y el enólogo. En un trabajo publicado en 2015, se demostró que es posible construir barricas de alta OTR y baja OTR [14]. Se clasificaron preduelas (duelas crudas, curadas) de acuerdo a su OTR y posteriormente construyeron dos barricas con las preduelas obtenidas de esa clasificación. Así lograron construir una barrica de alta OTR con la madera cruda clasificada de alta permeación y otra barrica de baja OTR con la madera cruda clasificada de menor permeación al oxígeno. Una vez construidas las barricas, se midió el papel que juegan las uniones entre las piezas de madera de una barrica en su OTR_{global} , así el $OTR_{uniones}$ fue del 28% y del 54% del OTR_{global} para la barrica de alta y baja OTR respectivamente. Por lo tanto, el OTR_{madera} resultó ser el 72% y el 46% para la barrica alta y baja OTR respectivamente. Otro trabajo de investigación de ese año cuantifica la importancia de la presión ejercida entre las duelas en la tasa de entrada de oxígeno por esa vía [15]. Los autores determinan que la entrada no es uniforme a lo largo de toda la unión entre dos

duelas, siendo mayor la entrada de oxígeno en el medio de las duelas, al soportar las uniones una presión entre 0 y 3 bar, mientras que en los extremos de las duelas las presiones alcanzan valores mayores, de entre 25 y 30 bar. Además, se pone de manifiesto que cuando la calidad de la unión es suficientemente buena, la entrada de oxígeno ejerciendo bajas presiones es similar a la encontrada en uniones peores en las que se ejerce más presión. También mencionar que la tercera vía de entrada de oxígeno en la barrica, cuantificada por Vivas y Glories fue el tapón, que parece perder protagonismo con el uso generalizado de tapones de silicona alimentaria que permiten un cierre hermético [7].

A este respecto, el proceso de relleno de la barrica con vino hace pensar en una fuente indiscutible de entrada de aire y por consiguiente de oxigenación del vino. Diversos autores cuantifican que cada relleno supone alrededor de 4 mg/L de oxígeno al vino [16]. Cuando una barrica con depresión interior se abre para proceder a su relleno, la diferencia de presiones que se deshace puede provocar la recuperación de la forma original de la barrica con el correspondiente aumento de su volumen. Este efecto provoca una succión de aire del exterior, y por tanto entrada de oxígeno, que se ha cuantificado en cuatro barricas llenas de vino modelo en las que se estaba midiendo el oxígeno disuelto del líquido a pocos cm de la superficie [12]. Cuando se realizó la apertura de la barrica se rompió la depresión lo que provocó la entrada de aire, pero al rellenar la barrica inmediatamente con vino desoxigenado se comprobó que en todos los casos el nivel de oxígeno disuelto del vino modelo de la barrica no variaba de forma significativa, incluso en algunos casos disminuía un poco. Así pues, una buena gestión del proceso de relleno de la barrica no tiene por qué suponer un aumento de la oxigenación del vino.

Teniendo en cuenta los trabajos publicados, podemos decir que la entrada de oxígeno dentro de la barrica se produce durante todo el proceso de envejecimiento de una forma dinámica, y que los factores que determinan esta entrada son varios y estando todos ellos directamente relacionados, siendo necesario destacar la impregnación de la madera, la formación del vacío interior, el tipo de cierre, el tipo de madera y tostado realizado en tonelería.

2. IMPREGNACIÓN DE LA MADERA Y EVAPORACIÓN DEL VINO

El proceso de envejecimiento del vino se inicia con el llenado de las barricas. Una vez que se ha introducido el vino en el interior de la barrica se procede al cierre de ésta, pudiendo realizarse por colocación simple del tapón en la boca de la barrica. Para asegurar la hermeticidad se pueden girar las barricas 45° para que en la parte superior no haya entrada alguna y que el tapón esté mojado. La opción generalizada es el uso de tapones sintéticos de caucho y silicona que generan una buena hermeticidad.

Durante el periodo en el que la barrica llena de vino permanece sin manipular se produce un fenómeno de merma o pérdida de vino que diversos autores han estudiado con el fin de poder explicar cómo sucede. Feuillat y col. estudiaron la variación de volumen de líquido en contacto con una de las caras de una pieza de madera y propusieron que las pérdidas de volumen del líquido se debían a dos fenómenos: impregnación de la madera con el líquido y evaporación de éste a través de la madera [17]. En un primer lugar se produce la impregnación de la madera de forma rápida, fenómeno que se estabiliza a los 40 días. Seguidamente se produce una fase de latencia llamada "retard à l'évaporation", seguido de un flujo de masa

desde el interior hacia el exterior de la madera que tiende a convertirse en una función lineal del tiempo.

Por su parte, Singleton propuso un mecanismo para explicar cómo se produce la impregnación de la madera teniendo en cuenta que tanto el agua como el etanol del vino son capaces de impregnar la madera debido a su bajo peso molecular [6]. La cara interna de la madera de las duelas en contacto con el vino estará anegada, sus células estarán saturadas y los vasos estarán llenos de líquido. A medida que se avanza hacia el exterior de la duela se encuentra que en la madera el líquido libre va disminuyendo y aumenta el espacio gaseoso entre los lúmenes. Así pues, en ese punto en el que ya no hay líquido libre y la evaporación es el principal fenómeno, se alcanza el punto de saturación de fibra de la madera (FSP) (Figura 1A). Este punto coincide con un contenido aproximado de humedad en la madera (MC) del 29-30% [18,19], y si la temperatura es alta es difícil mantener este contenido de humedad en el lado externo de la madera, donde afectará la humedad relativa del entorno. Por tanto, este punto de saturación de la fibra de la madera variará en la duela en función de la estación y de los cambios en las condiciones ambientales de la sala de barricas. En el interior de la madera de las duelas de 27 mm, encontramos que desde el FSP hacia el exterior, la madera está sin alterarse dimensionalmente. Sin embargo, hacia el interior en el que la madera está por encima del FSP, las duelas unidas se presionan impidiendo la salida del vino hacia el exterior por la unión entreduelas.

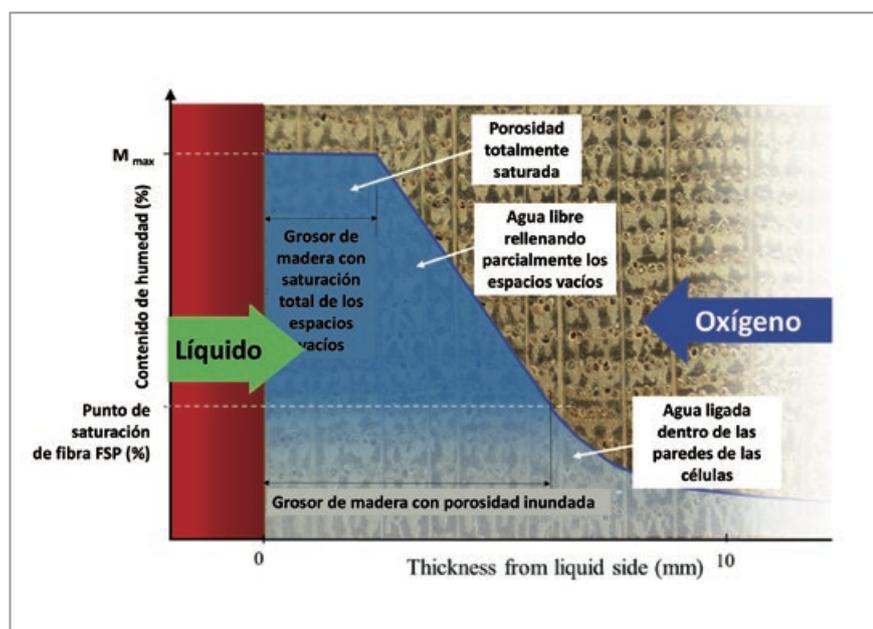


Figura 1. A) Condiciones frontera de una duela en una bodega de barricas B) Perfil de humedad en las duelas de una bodega de barricas (M. Ruiz de Adana y col., 2005).

Ruiz de Adana [20] propuso un modelo matemático que permite reproducir el proceso de transferencia de masa en la madera de una bodega de barricas, es decir, explicar los fenómenos de impregnación y evaporación descritos por Feuillat. Estos dos fenómenos pueden caracterizarse por medio de sendos coeficientes de transferencia de masa: el coeficiente de transferencia interno, o coeficiente de difusión, y el coeficiente de transferencia externo, o coeficiente de emisión superficial. Ajustó los modelos de difusión a una lámina semi-infinita con las condiciones límite de Dirichlet y Robbins, y utilizada para ajustar los coeficientes de transferencia de masa interna y externa respectivamente a los datos experimentales de Feuillat [21]. De este ajuste, la figura 1B obtenida fue $1.05 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ para el coeficiente interno y

1.33 · 10⁻⁸ m/s para el externo. Los resultados de la validación del experimento, en el que RSS (root sum square parameter) es 0,0201, permiten concluir que la precisión del modelo es suficiente para simular el perfil de humedad a través de la duela de roble de una bodega [22].

En 2003 Vivas y col. realizaron medidas en trozos de madera de roble evaluando por primera vez la tasa de entrada de oxígeno por la madera seca y en diferentes condiciones de humedad [23]. Para ello construyeron un dispositivo basado en los procedimientos de medida standard de la permeabilidad a los gases para membranas, con un gas donante y otro portador, empleando un sistema electroquímico para la medida de oxígeno disuelto [24–26]. La tecnología de medida utilizada no permitió realizar medidas en maderas de espesor semejante a las duelas de una bodega (20-27 mm) y únicamente midieron maderas con 2, 4, 8 y 16 mm de espesor. Estos autores comprobaron la dependencia de la OTR_{madera} con el espesor y el estado hídrico de la madera por un lado y con el grano por otro, siendo el OTR muy inferior cuando la madera estaba húmeda.

Esta condición de la madera ya la había considerado Singleton en base a que la difusividad del oxígeno en la madera seca, que es el 80% de la difusividad del oxígeno en el aire, resulta ser muy superior a la del oxígeno en el agua [6]. De hecho, el coeficiente de difusión de oxígeno en aire saturado es 10820 o 10,82 × 1000 veces mayor que en agua a 15°C [27]. Además de medir por primera vez la dependencia de la tasa de transferencia de oxígeno en la madera de la humedad, Vivas y col. concluyeron que cuanto mayor es el grano de la madera menor es su OTR, corroborando el resultado con tres espesores ensayados. En el año 2014 Nevares y col. observaron el movimiento por difusión del oxígeno atravesando una duela de roble de 27 mm en diferentes estados hídricos [28]. Recurrieron a una aproximación similar de la ley de Fick y aprovecharon la ya consolidada tecnología optoluminiscente, para observar el movimiento por difusión del oxígeno atravesando la madera seca de una bodega recién llena, y comparándolo con la duela de una bodega con vino tras 40 días de humectación. Para este fin construyeron un dispositivo [29] en el que fijaron una sección de una duela de 27 mm de espesor (Figura 2). A esa sección pegaron un sensor plano que excitaban lumínicamente y realizaron mapas de la distribución de oxígeno disuelto tanto en la sección interior de la duela como a ambos lados de ella. Para reproducir el estado de una bodega llena, dispusieron un lado de la duela al aire y el otro al vino modelo, y con el fin de evitar la interferencia que pudiese tener el oxígeno del aire atrapado en la porosidad de la madera, desgasificaron la madera desde el lado que reproducía el interior de la bodega. De esta manera lograron demostrar que el oxígeno es capaz de atravesar una duela humectada durante 40 días evitando la desgasificación, y pusieron de manifiesto que las medidas realizadas por Vivas y col. años antes en madera de espesor mucho más fino, se reproducían en duelas del espesor real. En este mismo trabajo postularon el papel del agua libre en la madera como determinante en la disminución de la permeabilidad al oxígeno y aproximaron el espesor de la duela de madera como sistema multicapa diferenciado por su MC. En un trabajo posterior lograron demostrar, en un complejo experimento, la alta correlación entre el agua libre atrapada en la capa inundada del lado de la duela de roble en contacto con el vino, con la difusividad al oxígeno de la duela y concluyeron que el impacto de la humedad en el coeficiente de difusión es tan importante, que la humedad parece ser el factor clave que lleva a las condiciones de OTR bajas en bodegas tan sólo 2 meses después de su llenado [30]. A este respecto del Alamo-Sanza y col. han demostrado que cuando se alcanza el equilibrio hídrico en las duelas de madera descrito por Feuillat [21] y Ruiz de Adana [20,22] tras 82 días, las duelas tanto de *Quercus petraea* (Matt.) Liebl. como de *Quercus alba* L dejan pasar cantidades de

oxígeno perfectamente cuantificables [31]. Es importante destacar que este ensayo se realizó con trozos de duelas de barricas construidas que fueron desmontadas para su análisis, es decir después del domado y tostado de tonelería, lo que garantiza la reproducibilidad en las barricas reales.

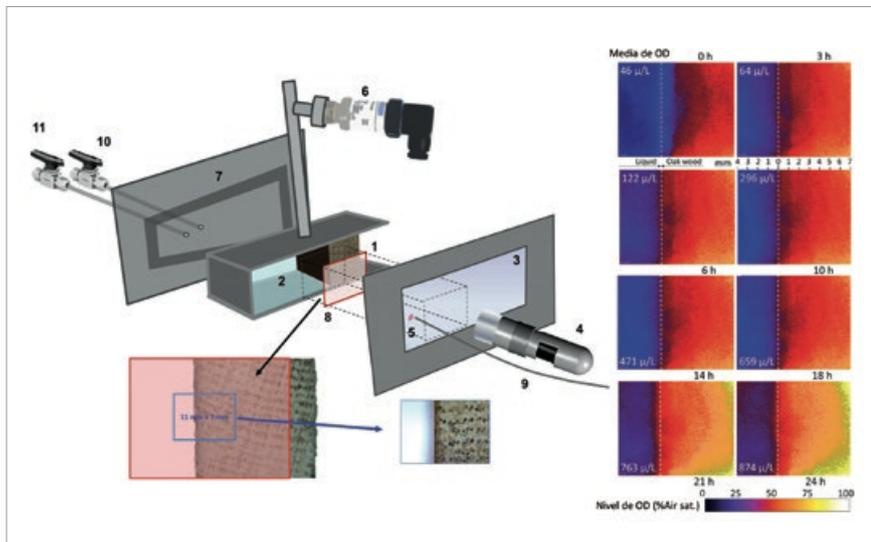


Figura 2. Esquema de los equipos para medir la tasa de transmisión de oxígeno a través de la madera desde el exterior hasta el interior de la duela en condiciones similares a las que operan en una barrica teniendo en cuenta la saturación de agua de la madera. (1) pieza de duela de roble de barrical, 27 mm de espesor; (2) cámara con líquido; (3) vidrio; (4) microscopio USB; (5) sensor Pst6; (6) transmisor de presión; (7) lado de acero inoxidable; (8) sensor óptico plano; (9) fibra óptica; y (10, 11) válvulas de gas. (Nevares y col., 2014)

Recientemente, en 2017, un trabajo de Del Alamo-Sanza y col. ha evaluado por primera vez el OTR de maderas de roble americano incluyéndose también maderas de roble francés con diferente grano [31], y simultáneamente se han medido los perfiles de humedad mediante la técnica de laminado de la madera [32]. En la Figura 3 se aprecia el modelo de perfil de humectación medido por estos autores que se corresponde con el modelo defendido por trabajos anteriores en duelas de madera en contacto con vino por un lado y el aire atmosférico por el otro [6,21,22]. Los resultados han puesto de manifiesto por primera vez que la tasa de entrada de oxígeno por la madera de roble americano es mayor cuanto menor es el grano de la madera, y se ha corroborado que sucede lo mismo con la madera de roble francés, coincidiendo con los resultados obtenidos por Vivas y col. 2003. Y, por otro lado, se ha comprobado que la OTR está definida por el grado de impregnación de la madera, disminuyendo cuanto mayor es el frente de humedad, tanto en el caso de duelas de roble francés, ya descrito en 2014, como en duelas de roble americano [28].

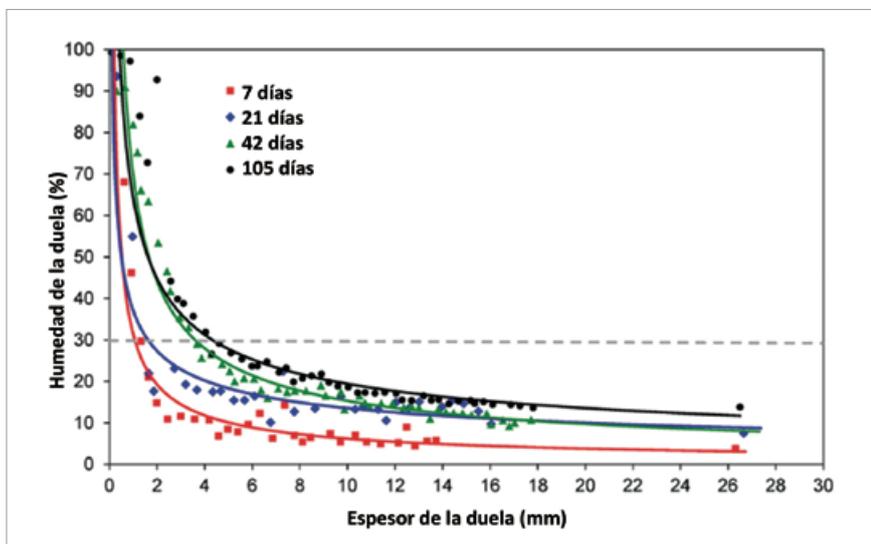


Figura 3. Perfiles de humedad de la madera de roble francés Allier en diferentes momentos de crianza

3. MODIFICACIÓN DE LA PRESIÓN EN EL INTERIOR Y FORMACIÓN DEL ESPACIO DE CABEZA

Evidentemente el proceso de evaporación del agua y etanol del vino dependen de las condiciones ambientales de la sala de barricas. Ruiz de Adana estableció en su modelo la dependencia del volumen de vino perdido en una barrica y las condiciones ambientales [20], pero existen otros condicionantes adicionales en los que a igualdad de condiciones las pérdidas de vino difieren (cierre, tapón, vacío...). La evaporación de parte del vino durante su larga estancia en las barricas provoca diferentes situaciones dependiendo de la capacidad de la barrica de adaptarse o no al nuevo volumen reducido. Cuando un recipiente lleno está cerrado herméticamente y pierde parte de su volumen existen dos posibilidades. La primera opción es que el recipiente se adapte, deformándose, al nuevo volumen contenido, mientras que la otra contempla una mínima deformación inicial del recipiente en un intento de adaptarse al nuevo volumen de líquido. La deformación alcanzará su límite y seguidamente se producirá un descenso de la presión interior que generará un espacio gaseoso en la parte superior de la barrica, espacio que afecta de forma importante a las condiciones de funcionamiento de una barrica. Peterson comprobó que las pérdidas de vino en barricas provocaban una bajada de la presión interior por debajo de la presión atmosférica, generando un vacío interior que empezaba un mes después del llenado de las barricas sin realizar relleno alguno [33]. Las depresiones alcanzaron en alguna barrica valores de hasta 240 hPa, mientras que en otros casos se perdía el vacío cuando aparecían pequeñas fugas de vino por la superficie de la barrica, pero con el tiempo el vacío se recuperaba en la mayoría de los casos. Hipotetizó que posiblemente no existirían apenas entradas de oxígeno por la madera y que las diferencias encontradas para un mismo vino, envejecido en seis barricas iguales, dependían del oxígeno añadido durante el proceso de bombeo, llenado y vaciado. Concluyó su trabajo afirmando que la entrada de oxígeno puede variar ampliamente durante el envejecimiento en una barrica u otra dentro del mismo lote. Y por ello, indicó que los vinos obtenidos después de un largo envejecimiento en barricas semejantes y contiguas, a menudo pueden tener unas propiedades muy diferentes.

Moutounet estableció el efecto del tipo de cierre de la barrica en las pérdidas de volumen de vino [9]. Así, en aquellas barricas que permanecen abiertas o cerradas con un simple tapón de cristal encontró pérdidas anuales entre 4 y 5%. Por su parte, en aquellas barricas que fueron cerradas herméticamente se observó que durante la primera semana no se producía descenso de volumen y a partir de ese momento el volumen comienza a disminuir entre 1,3 y 1,6% anual. También, observó que aquellas barricas cerradas herméticamente el nivel de vino caía rápidamente, correspondiéndose esta pérdida de volumen con el consumo o merma de vino que tiene lugar durante el periodo de envejecimiento. A este respecto Vivas, en su trabajo sobre los aportes de oxígeno durante la vinificación, reportó diferentes tasas de entrada de oxígeno en la barrica en función de la colocación del tapón [7]. Los trabajos de Moutounet describieron que los fenómenos de depresión, debidos a diferentes tasas de evaporación observadas, dependían del grado de estanqueidad del cierre de la barrica [34]. Así, observó que el tapón de silicona en la posición superior favorece la penetración de oxígeno y cuantificó el aumento de la OTR entre un 30% con la barrica girada cerrada con tapón de madera y un 60% la barrica cerrada con tapón de silicona en la posición vertical.

Cuando la barrica está cerrada herméticamente la depresión puede provocar la deformación de la madera de los fondos, más evidente en el caso de las barricas de roble francés. Esta deformación reduce el volumen de la barrica y continúa hasta que la madera no se deforma más, momento en el que se forma el espacio de

cabeza aumentando su volumen con las mermas. Este volumen de gas tiene una composición gaseosa que se va modificando durante el proceso de envejecimiento [9]. Un reciente trabajo describe los resultados obtenidos durante el seguimiento de la entrada de oxígeno disuelto y de la depresión que se genera en el interior de 8 barricas [35], 4 de *Quercus alba* L. y 4 de *Quercus petraea* (Matt.) Liebl. (Figura 4). En este trabajo se describe que las barricas de roble francés se deformaron más que las de roble americano, motivo que explica que las barricas de roble *Quercus alba* alcanzasen depresiones interiores por lo general mayores (60 hPa) que las barricas de *Quercus petraea* (10 hPa), similares a las medidas por Moutounet y col. [9]

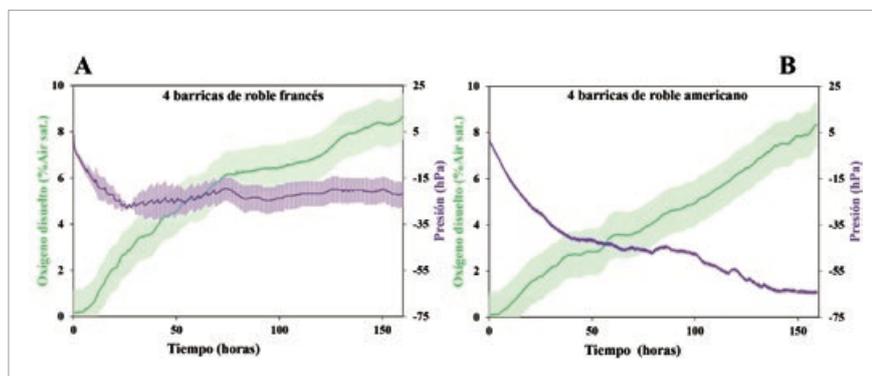


Figura 4. Variación de presión dentro de las barricas y generación de vacío (línea morada) junto con la evolución del oxígeno disuelto (línea verde). La sombra expresa la desviación standard de las medidas. A) 4 barricas de roble francés y B) 4 barricas de roble americano.

Los trabajos citados hasta ahora indican que la depresión interior que se alcanza con cierre hermético de la barrica favorece la entrada de una mayor cantidad de oxígeno, y mayor en el caso de tapones de silicona cuando se forma un espacio de cabeza con el tapón vertical. Este espacio de cabeza se origina por las pérdidas de volumen de vino por la impregnación en la madera y por la evaporación del agua-alcohol del vino a través de esas mismas paredes, que se cuantifica entre 2 y 5 mL por litro de vino y año [1], unos 1125 mL por barrica y año, aunque experiencias propias no publicadas sugieren mayores pérdidas, de 4 o 5 litros anuales dependiendo de la barrica y las condiciones ambientales de guarda.

La hipótesis de funcionamiento de una barrica propuesta por Moutounet y col. [9] se centró en el estudio del espacio de cabeza, realizaron medidas de la composición del gas (5–9% O₂ y 20% CO₂) encontrando una composición muy diferente a la del aire atmosférico (20.946% O₂ y 0.035% CO₂). Moutounet y col. proponen que el consumo del oxígeno del espacio gaseoso, por parte del vino, es más rápido que la difusión de aire atmosférico a través de la parte de la madera a ese espacio gaseoso. Además, propusieron que el oxígeno que penetra a través de la madera debería ser parcialmente consumido por sus compuestos, ya que si el oxígeno difundiera libremente a través de la madera húmeda ocuparía rápidamente el espacio de cabeza y el vino se oxidaría [6]. La creencia de que la madera en contacto con la superficie gaseosa del espacio de cabeza tendría un bajo contenido en humedad se utilizó para explicar la entrada de oxígeno a través de esa madera seca de la parte superior de la barrica [6,34]. Recientemente se han medido la humedad de la madera de diferentes duelas de barricas a 5 mm de distancia del vino, comprobándose que la humedad de las duelas que están en contacto con este espacio gaseoso está en niveles de humedad similares al resto de las duelas situadas en otras posiciones de la barrica con contacto continuo con el vino. Una posible explicación de la alta humedad en el espacio de cabeza, podría ser que se encuentre saturado de vapor de agua (Figura 5) [12,37]. Con estas medidas se demostró que la madera de las duelas de la parte

superior de la barrica (posición 1, Figura 5) no está seca, resultado que no permite corroborar la teoría que defiende la entrada preferencial de oxígeno por la madera seca de las duelas de la parte superior de la barrica en contacto con el espacio gaseoso, porque esa madera no está seca.

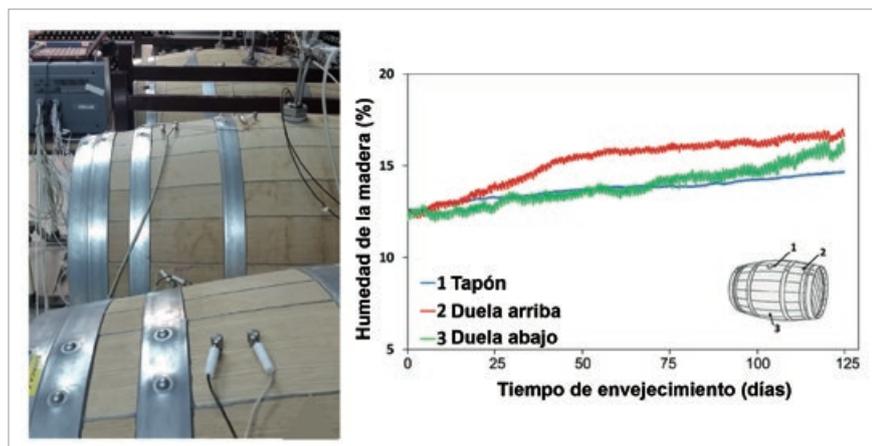


Figura 5. Evolución del grado de humedad (moisture content MC %) del interior de la madera (a 5 mm) en diferentes duelas de una barrica de roble francés.

Moutounet y col.[9] midieron la composición del gas del espacio de cabeza de la parte superior de las barricas que envejecían vino y en las que se generaba una depresión, encontrando que dicho gas no tenía la misma composición que el aire, presentando valores mucho más bajos de oxígeno y muy superiores de CO₂. Aunque los niveles bajos de oxígeno se podían explicar en base al consumo por parte del vino, no eran fácil explicar los altos niveles de CO₂, casi seiscientos veces superiores a los del aire [9]. La procedencia del CO₂ se atribuyó a la desgasificación del dióxido de carbono disuelto en el vino, ya que se comprobó que estos niveles eran superiores en las barricas con vino que realizó la fermentación maloláctica en la barrica. Esta teoría no se podría defender con la concentración de oxígeno disuelto reportada por Vivas and Glories [38], que midieron un gradiente de oxígeno disuelto desde la parte superior del líquido en contacto con el espacio de cabeza que disminuía hacia el fondo de la barrica, aunque se desconoce si se había generado depresión en el interior de la barrica ya que no lo indicaron en su trabajo.

Resultados recientemente publicados por nuestro grupo [35,37] han permitido corroborar la hipótesis de la desgasificación del vino en contacto con el espacio de cabeza. Los ensayos se realizaron con barricas nuevas de roble americano llenas de una disolución desoxigenada que no consume oxígeno (vino sintético, 15%, pH 3.5) en las que se midió el oxígeno disuelto acumulado con 2 sondas optoluminiscentes sumergibles situadas a 15,6 cm (sonda de arriba) y 46,8 cm (sonda de abajo) del tapón.

La Figure 6A y B presenta las medidas de oxígeno disuelto reportadas por cada una de las sondas cuando la barrica no está cerrada herméticamente, indicando que hay más oxígeno cuanto más cerca del tapón se mide, coincidiendo con los datos ya reportados [38]. Cuando por el contrario el cierre es hermético, se provoca la formación de un espacio de cabeza y la generación de una depresión, lo que produce la consiguiente desgasificación del vino que se refleja en un mayor contenido en oxígeno disuelto cuanto más lejos del tapón se mide (Figura 6 C). Se observa un nivel de DO superior en la sonda situada en la parte inferior de la barrica, en contra de lo que pudiera pensarse de acuerdo a lo reportado por otros autores (Figura 6D). En base a estos resultados se puede argumentar que el proceso de desgasificación

del vino ejerce una influencia notable en el equilibrio de entrada y consumo de O_2 , determinando la composición del espacio de cabeza.

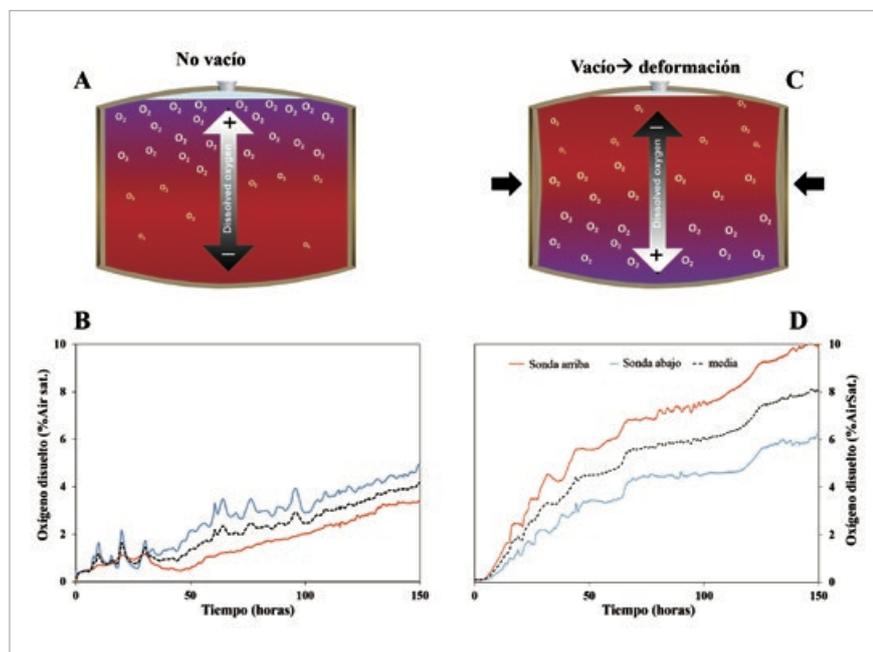


Figura 6. A) Gradientes de oxígeno disuelto en el vino dentro de la barrica de roble en condiciones no herméticas con entrada de aire (principalmente a través del tapón) y B) Evolución del oxígeno acumulado dentro de la barrica sin que se genere vacío; C) cuando es hermético, con la creación de vacío y formación de espacio de cabeza después de la deformación de la barrica D) Evolución del oxígeno acumulado dentro de la barrica cuando se genera vacío.

4. FUNCIONAMIENTO DE LA BARRICA

Con todo lo descrito anteriormente se puede proponer un funcionamiento de la barrica algo diferente a lo generalmente aceptado. En una barrica llena de vino, el volumen de líquido disminuye porque parte del vino impregna la madera seca (que tiene un contenido en humedad o moisture content MC del 14%) y otra parte se evapora por la madera, provocando la merma de vino. Esta pérdida de volumen de líquido puede provocar que la barrica se deforme, pero si no se puede deformar, bien porque la madera ha alcanzado su límite de deformación o porque no se alcanza la depresión necesaria para deformarla, se genera un vacío que debe llenarse de gas. Este vacío es el espacio de cabeza que se forma habitualmente durante el envejecimiento de vinos en barricas y que se sitúa en la parte superior de la barrica. La mayoría de los autores proponen que el gas que forma ese espacio de cabeza proviene del exterior porque entra por la madera seca de la parte superior de la barrica. Aunque la avidéz del vino por consumir el oxígeno justificaría la baja concentración en el espacio gaseoso de oxígeno, resulta difícil explicar la diferente composición del gas de este espacio en comparación con la del aire atmosférico. Además, la alta humedad encontrada en la madera de las duelas situadas en la parte superior de la barrica no permite justificar la entrada de oxígeno sólo por la madera de dichas duelas, ya que disponen de una permeabilidad limitada al oxígeno. Con los datos de los últimos trabajos se puede proponer que la desgasificación del vino es el principal origen de la composición del gas del espacio de cabeza.

Cuando la presión en el espacio de cabeza es menor que la presión atmosférica se produce una bajada de la solubilidad del oxígeno y del dióxido de carbono, lo que provoca su desgasificación del vino ya que tiende a equilibrarse siguiendo la ley de Henry, con el gas del espacio de cabeza con el que está en contacto. Habitualmente el vino consume el oxígeno rápidamente manteniendo niveles próximos a 0,05 mg/L

o 0,57 %O₂. Si bajase la presión interior de la barrica a 880 hPa estando a 15°C, la presión parcial de oxígeno será de 1,04 hPa. Según la ley de Henry la concentración de oxígeno en los 225L de vino tiende a equilibrarse con la del gas del espacio de cabeza (por ejemplo 200 mL de merma) mostrando ambas fases presiones parciales de oxígeno muy similares. Aplicando la ley de los gases ideales, para alcanzar el 5% de oxígeno reportado por Moutounet y col. [9] en un espacio de cabeza de 400 mL, sería necesario desgasificar alrededor de 125 litros de vino, un 60% del volumen de la barrica. Como consecuencia de esta desgasificación se debería observar un gradiente del nivel de oxígeno disuelto que muestre menor concentración en la superficie del vino en contacto con el espacio de cabeza y mayor concentración hacia el fondo de la barrica, algo que coincide con lo que se ha puesto de manifiesto en trabajos recientes [37] y que parece ser lo que realmente ocurre en el interior de la barrica llena de vino.

Por lo tanto, en base a los resultados obtenidos hasta ahora, se puede decir que la barrica se comporta como un recipiente interactivo con el vino, que por un lado permite la cesión de sustancias de la madera al vino y por otro permite la transferencia del oxígeno del aire al vino de forma dinámica durante un año de envejecimiento. La disminución de la tasa de transferencia de oxígeno está gobernada por el avance del frente de humedad en la madera, mientras que la formación y composición del espacio gaseoso en la parte superior de la barrica depende del vacío que se genera en su interior y de la desgasificación del propio vino.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a MINECO-FEDER por la financiación del proyecto de referencia AGL2014-54602-P, a la Junta de Castilla y León proyectos de referencia VA124U14 y VA028U16 y al programa FEDER, Interreg España-Portugal por el proyecto Iberphenol.

REFERENCIAS

- [1] J. Ribereau-Gayon, *Contribution à l'étude des oxydations et réductions dans les vins*, Université de Bordeaux, 1933.
- [2] M.A. Amerine, M.A. Joslyn, *Table wines: the technology of their production*, 2d ed. Sub, University of California Press, 1970.
- [3] A.M. Frolov-Bagreev, G.G. Agabaliants, *Khimiia Vina*, Moscow, 1951.
- [4] F. Prillinger, *Uso dell'acido solforoso e dell'acido ascorbico per impedire l'ossidazione dei vini*, Riv. Viticult. Enol. 18 (1965) 99–108.
- [5] V.L. Singleton, *Oxidation of wine*, in: 2nd Int. Symp. Vitic. Vinif. Treat. Handl. Wine, The Institute of the Masters of Wine, Oxford, England, 1982: p. 18.1-18.14.
- [6] V.L. Singleton, *Maturation of Wines and Spirits - Comparisons, Facts, and Hypotheses*, Am. J. Enol. Vitic. 46 (1995) 98–115.
- [7] N. Vivas, Y. Glories, *Modélisation et calcul du bilan des apports d'oxygène au cours de l'élevage des vins rouges. II. Les apports liés au passage d'oxygène au travers de la barrique*, Progrès Agric. Vitic. 114 (1997) 315–316.
- [8] N.T. Semenenko, Z.N. Frolova, N.I. Kroitor, V.F. Krolenko, *Permeability of oxygen through oak stave*, Sadovod. Vinograd. I Vinodel. Mold. 34 (1979) 38–40.
- [9] M. Moutounet, J.P. Mazauric, B. Saint-Pierre, J.F. Hanocq, *Gaseous exchange in wines stored in barrels*, J. Des Sci. Tech. La Tonnellerie. 4 (1998) 131–145.
- [10] M. del Alamo-Sanza, I. Nevares, *Recent Advances in the Evaluation of the Oxygen Transfer Rate in Oak Barrels*, J. Agric. Food Chem. 62 (2014) 8892–8899.

- [11] I. Nevares, M. del Alamo-Sanza, *Oxygène et barriques. Actualisation des connaissances quantité et voies de pénétration de l'oxygène dans la barrique*, Rev. Des Oenologues Des Tech. Vitivinic. Oenologicques. 41 (2014) 41–44.
- [12] M. del Alamo-Sanza, I. Nevares, *Understanding barrel's oxygen transfer rate. Dynamic rate approach*, Compr. Pour Air: (2015). <https://vimeo.com/203094141>.
- [13] M. Kelly, D. Wollan, *Micro-oxygenation of wine in barrels*, Aust. New Zeal. Grapegrow. Winemak. 473a (2003) 29–32.
- [14] I. Nevares, M. del Alamo-Sanza, *Oak Stave Oxygen Permeation: A New Tool To Make Barrels with Different Wine Oxygenation Potentials*, J. Agric. Food Chem. 63 (2015) 1268–1275.
- [15] Y. Qiu, *Phénomènes de transfert d'oxygène à travers la barrique*, Université de Bordeaux, 2015.
- [16] N. Tiquet-Lavandier, M. Mirabel, *Functions and benefits of oak barrels for fermentation/ élevage*, Pract. Winer. Vineyard. (2014) 36–38.
- [17] F. Feuillat, J.R. Perrin, R. Keller, D. Aubert, P. Gelhay, C. Houssement, y col., *Simulation Expérimentale de "L" interface Tonneau: Mesure des Cinétiques D'imprégnation du Liquide dans Le Bois Et d'évaporation de Surface*, J. Int. Des Sci. La Vigne Du Vin. (1994) 227–245.
- [18] F.F.P. Kollmann, W.A. Côte, *Principles of wood science and technology*, Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 1968.
- [19] S.L. Glass, Samuel V.; Zelinka, *Moisture Relations and Physical Properties of Wood*, in: Forest Products Laboratory (Ed.), Wood Handb. Wood as an Eng. Mater., Centennial, United States Department of Agriculture (USDA), [Madison]; Washington, 2010: p. 508.
- [20] S.M. Ruiz de Adana, *Aplicación de la Dinámica de Fluidos Computacional al Control de las mermas de vino en naves de crianza climatizadas*, Universidad de La Rioja, 2002.
- [21] F. Feuillat, *Contribution à l'étude des phénomènes d'échanges bois/vin/atmosphère à l'aide d'un "fût" modèle. Relations avec l'anatomie du bois de chêne (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* Liebl.)*, Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts, 1996.
- [22] M. Ruiz de Adana, L.M. López, J.M. Sala, *A Fickian model for calculating wine losses from oak casks depending on conditions in ageing facilities*, Appl. Therm. Eng. 25 (2005) 709–718
- [23] N. Vivas, H. Debeda, F. Menil, N. Vivas de Gaulejac, M.F. Nonier, *Mise en évidence du passage de l'oxygène au travers des douelles constituant les barriques par l'utilisation d'un dispositif original de mesure de la porosité du bois. Premiers résultats*, Sci. Aliments. 23 (2003) 655–678. doi:10.3166/sda.23.655-678.
- [24] I.S.O. (ISO), 15105-1. *Plastics – Film and sheeting – Determination of gas-transmission rate – Part 1: Differential-pressure methods*, TC 61 Plas (2007).
- [25] ASTM, ASTM D1434 - 82(2009)e1 *Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting*, 15.10 (2009).
- [26] ASTM, D3985 - 05. *Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor*, 15.10 (2005).
- [27] M.W. Denny, *Air and water: the biology and physics of life's media*, Princeton University Press, Princeton, N.J., USA, 1993.
- [28] I. Nevares, R. Crespo, C. González, M. del Alamo-Sanza, *Imaging of oxygen permeation in the oak wood of wine barrels using optical sensors and a colour camera*, Aust. J. Grape Wine Res. 20 (2014) 353–360.
- [29] M. del Alamo, I. Nevares, PCT/ES2012/070084 *Device for measuring the permeability and diffusivity of gases in porous materials and method for measuring said parameters using the device*, 2012.
- [30] I. Nevares, T. Mayr, J.A. Baro, J. Ehgartner, R. Crespo, M. Alamo-Sanza, *Ratiometric Oxygen Imaging to Predict Oxygen Diffusivity in Oak Wood During Red Wine Barrel Aging*, Food Bioprocess Technol. 9 (2016) 1049–1059.
- [31] M. del Alamo-Sanza, L.M. Cárcel, I. Nevares, *Characterization of the Oxygen Transmission Rate of Oak Wood Species Used in Cooperage*, J. Agric. Food Chem. 65 (2017) 648–655.
- [32] M.R. Gorrud, D.G. Arganbrigh, *Comparison of Methods for Preparation of Moisture Content Gradient Sections*, Wood Fiber. 12 (1980) 7–11.

- [33] R.G. Peterson, *Formation of Reduced Pressure in Barrels During Wine Aging*, Am. J. Enol.Vitic. 27 (1976) 80–81.
- [34] M. Moutounet, J.P. Mazauric, B. Saint-Pierre, J.P. Micaléff, J. Sarris, *Causes et conséquences de microdèformations des barriques au cours de l'élevage des vins*, Rev. Des Oenologues. (1994) 34–39.
- [35] I. Nevares, M. del Alamo-Sanza, *New materials for the ageing of wines and beverages. Evaluation and comparison*, in: A. Grumezescu, A.M. Holban (Eds.), *Food Packag. Preserv.*, first, Elsevier Academic Press, 2017.
- [36] J. Ribereau-Gayon, E. Peynaud, P. Ribereau-Gayon, P. Sudraud. *Sciences et techniques du vin vol III: Vieillessement des vins: conservation en fûts de bois*, 1976.
- [37] I. Nevares, M. del Alamo-Sanza, *Wine Aging Technologies*, in: A.M. Jordão, F. Cosme (Eds.), *Recent Adv. Wine Stab. Conserv. Technol.*, 1st ed., Nova Science Publishers, Inc., New York, 2016: pp. 209–245.
- [38] N. Vivas, Y. Glories, *Les phénomènes d'oxydoréduction liés à l'élevage en barrique des vins rouges: aspects technologiques*, Rev. Française D'oenologie. 33 (1993) 33–38.

Tabla I. Evaluación de tasa de transferencia de oxígeno (TTO) de barricas

Referencia	Tipo de barrica	TTO (mg/L.año)
J. Ribereau-Gayon, 1933.	Barrica nueva de roble francés (total barrica)	15-20
	Barrica nueva de roble francés (madera de roble)	2-5
N. Vivas, 1999, Progrès Agric. Vitic.	Barrica nueva de roble francés (Limousin)	18-21
	Barrica nueva de roble francés (Centro de Francia)	27-29
	Barrica de roble francés usado (Centro Francia)	10-11
M. Kelly, D. Wollan, 2003 M. del Alamo-Sanza, I. Nevares, 2014, J. Agric. Food Chem	Barricas de roble (calculadas)	26.6
	Barrica nueva de roble americano (grano fino) misma tonelería	10-14
	Barrica nueva de roble americano (grano medio) misma tonelería	10-12
	Barrica nueva de roble francés misma tonelería	8-9
I. Nevares, M. del Álamo Sanza, 2014, Rev. des oenologues des Tech. Vitivinic.	Barrica nueva de roble americano tonelería diferente	15-35
	Barrica nueva de roble francés tonelería diferente	10-42
	Barrica nueva de roble francés (madera)	5-7
	Barrica nueva de roble francés (uniones)	1-2
	Barrica nueva de roble americano (madera)	5-6
	Barrica nueva de roble americano (uniones)	5-6