



Universidad de Valladolid
Campus de Palencia

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR
DE INGENIERÍAS AGRARIAS**

Grado en Enología

Medida del grado de humectación de la
madera mediante el control de la
variación de su pH.

Alumna: Sara Hernández López

Tutora: María del Álamo Sanza

Cotutor: Ignacio Nevares Domínguez

Junio 2014

AGRADECIMIENTOS

El trabajo se ha realizado gracias a la colaboración con la empresa Presens GmbH (Alemania), que ha cedido el equipo Visisens para el testeo de los sensores experimentales en fase de desarrollo y a la financiación del MICINN (AGL2011-26931).

Este experimento se enmarca en la línea de trabajo del grupo UVaMOX sobre la caracterización de maderas para tonelería.

Agradezco a mis tutores y a Carlos González su inestimable ayuda a lo largo del desarrollo del trabajo, a mis padres y hermanos su apoyo durante mi vida universitaria y finalmente a mis amigos de carrera por los buenos ratos disfrutados.

INDICE

1. RESUMEN	4
2. INTRODUCCIÓN	4
2.1. El envejecimiento de vinos	4
2.2. Propiedades de la madera que se usa en tonelería	4
a) Propiedades químicas	5
b) Propiedades físicas	5
1.3. Humedad de la madera	5
1.4. Métodos de medida de humedad en la madera	9
1.5. El pH de la madera	10
1.6. Métodos de medida del pH de la madera	11
1.7. Métodos de medida ópticos	12
3. OBJETIVO	14
4. MATERIALES Y METODOS	14
3.1. Maderas empleadas.....	14
3.2. Patrones de pH y humedad de la madera	14
3.3. Medida del pH de la madera por método óptico	15
3.4. Medida de la impregnación de la madera y del pH de la madera.....	17
5. RESULTADOS Y DISCUSION	18
4.1. Medida de la impregnación de la madera: humedad y pH	18
4.2. Medida de la modificación del pH de la madera con su impregnación	21
6. CONCLUSIONES	30
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

1. RESUMEN

Las especies de roble *Quercus petraea* y *Quercus alba* son utilizadas en tonelería por sus características físico-mecánicas. Una diferencia importante entre estas dos especies es la permeabilidad a los fluidos condicionada por la presencia de tilos, menos abundantes y de paredes más finas en el roble francés, lo que condiciona su corte en hendidura. Durante el envejecimiento de vinos en barricas, la madera se va humectando provocando cambios en su permeabilidad. En este trabajo se ha estudiado la evolución de la humedad de la madera mediante el control de la variación de su pH de manera no invasiva ni destructiva, en un dispositivo que reproduce el escenario barrica. Para ello se han empleado sensores luminiscentes con un indicador sensible a la cantidad de hidrogeniones. El análisis ratiométrico de la imagen se obtiene dividiendo la intensidad aportada por el canal de medida y el de referencia, lo que permite establecer una medida relativa para contrarrestar interferencias. El sistema desarrollado ha permitido visualizar el aumento de la humedad de la madera por la cara en contacto con el líquido, y el avance del frente de agua libre que disuelve las sustancias de la madera. Estas sustancias extraídas con carácter ácido provocan la disminución del pH, tanto de la madera como del líquido.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. El envejecimiento de vinos

El proceso de la crianza es un proceso complejo en el que además de la extracción de los componentes de la madera hacia el vino, también se produce la entrada de oxígeno hacia el interior de la barrica. Ambos fenómenos regulan el proceso de envejecimiento provocando en el vino fenómenos de oxidación, modificaciones del color y de las características organolépticas.

2.2. Propiedades de la madera que se usa en tonelería

La madera para la fabricación de barricas debe cumplir una serie de características físico-mecánicas que permitan la obtención de las duelas, la construcción de la barrica y la existencia de un equilibrio adecuado entre los fenómenos de difusión gaseosa y permeabilidad que se producen durante el envejecimiento del vino. La madera de roble es la que reúne estas características, siendo las especies clásicamente consideradas en la industria de la tonelería en Europa *Q. robur* L y *Q. petraea* Liebl y en América *Q. alba* L, procedente de la costa este de los Estados Unidos.

En la estructura de la madera son importantes los anillos de crecimiento desarrollados a partir del cambium (Figura 1), que forman anualmente madera nueva hacia el interior y corteza hacia el exterior. Dentro de cada anillo podemos distinguir dos zonas: madera de primavera: de color más claro, con gran cantidad de vasos gruesos y paredes celulares delgadas, y madera de verano: con un color más oscuro, densa, fibrosa, poco vascularizada, con vasos menos numerosos y más pequeños.

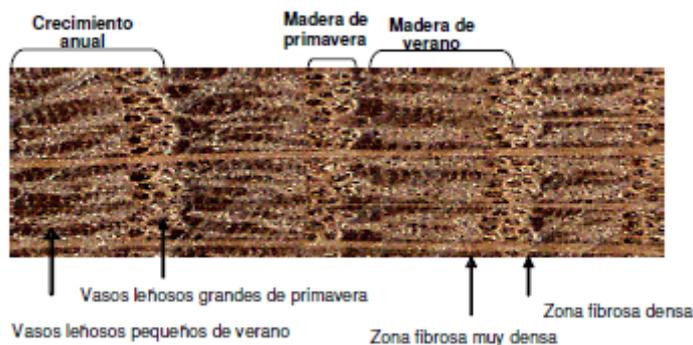


Figura 1: Esquema simplificado de la estructura del duramen en un corte transversal. (Vivas N., *et al.*, 2005)

a) Propiedades químicas

La composición química de la madera de roble tiene un papel importante en la crianza porque muchos compuestos extraíbles pasarán al vino. Esta composición es muy variable entre especies y también depende de las zonas de producción. Durante la fabricación de barricas los compuestos extraíbles se ven modificados, ya que la madera se somete a una serie de procesos que influyen en su estructura y composición química final, los más importantes son el tipo de corte (aserrado o hendido), el secado y tostado.

b) Propiedades físicas

Las principales propiedades físicas de la madera de roble de interés en enología son: color, textura, grano, radios leñosos, porosidad, densidad, propiedades conductoras, humedad, propiedades mecánicas y permeabilidad (Fernández-Golfín y Cadahía E. 1999; Hidalgo, 2003; Martínez J., 2006, Fernández de Simón, B y Cadahía E., 2007). Hay que tener en cuenta que tanto la estructura como la composición química de la madera depende de la especie de roble, de las condiciones de crecimiento y del tratamiento silvícola (Feuillat *et al.*, 1993; Keller, 1992; Mosedale y Ford, 1996; Moutounet M., *et al.*, 1999; Pérez-Prieto L.J.A., *et al.*, 2003; Puech J.L., *et al.*, 1999; Vivas N., *et al.*, 1997). La permeabilidad está determinada por la abundancia de tílides que obstruyen parcialmente los vasos en sentido longitudinal, su abundancia y espesor condicionan la porosidad y la permeabilidad de la madera. La madera de primavera presenta unas tílides muy anchas y visibles, que se rellenan con los taninos, especialmente de tipo elágico, sin embargo, la madera de verano tiene menor cantidad.

La presencia de tilosis es una característica muy importante para diferenciar entre robles europeos y americanos, ya que en los europeos no se aprecian tílides o están en pequeña cantidad, lo que obliga a realizar un corte en hendidura. Sin embargo, en el americano las tílides llegan a obturar los vasos permitiendo el corte en aserrado (Vivas N., *et al.*, 2005). Este aspecto afecta a la mayor o menor entrada de vino en la madera durante el envejecimiento, es decir al proceso de impregnación, mermas y modificación de la humedad de la madera. Siendo la evolución de la humedad de la madera y su relación con las modificaciones del pH los aspectos de estudio en este trabajo.

1.3. Humedad de la madera

La humedad de la madera es una propiedad importante porque de ella dependen sus propiedades de resistencia, su mayor o menor aptitud para la mecanización y la

resistencia a ataques de hongos. (Kollmann F., 1951). La humedad en la madera se debe a la presencia de agua higroscópica y de agua libre.

El agua libre se define como el líquido que ocupa los lúmenes celulares y el agua higroscópica es la humedad de la pared celular. Por lo tanto el contenido de humedad de la madera es la cantidad total de agua higroscópica y agua libre; es el contenido máximo de humedad. (Rowell R.M., 2005). Así, por ejemplo, el contenido máximo de humedad promedio en el roble rojo de América es 83 % en el duramen y 75% en la albura.

El contenido de humedad de la pared celular, cuando no hay agua libre en los lúmenes celulares y las paredes de las células están saturadas de agua, se denomina punto de saturación de la fibra (PSF). Este punto varía entre un 20-50% según el aumento del peso y depende de la especie. (Rowell R.M., 2005). Los gradientes de humedad en materiales higroscópicos como la madera afectan a las tensiones internas que provocan cambios dimensionales y en ocasiones desarrollan defectos. El contenido de humedad se define como la relación entre la cantidad de agua y el peso seco o anhidro de la madera, expresado en porcentaje (%). (Norma reguladora UNE-EN 844-1:1996, AENOR 2012)

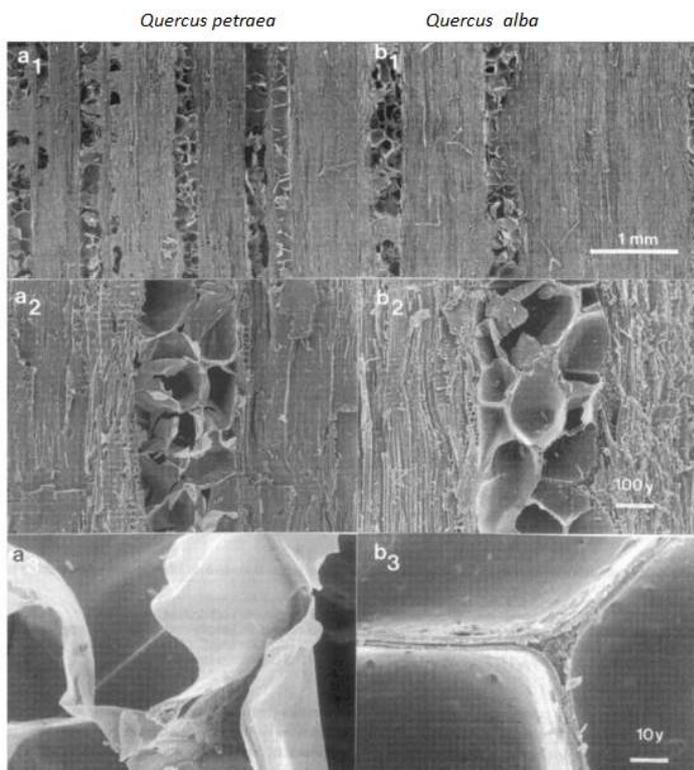


Figura 2: Estructura tangencial de la madera de roble. Diferencia de la tilosis de *Q. petraea* y *Q. alba*. (Chatonnet y Vivas N., 2005).

El contenido de humedad de equilibrio (equilibrium moisture content, EMC) es el estado en el cual la humedad de la madera logra un equilibrio con las condiciones ambientales, la madera no gana ni pierde humedad. Este estado es afectado por los cambios de humedad relativa (HR) y temperatura (T). (Pérez-Peña N., *et al.*, 2011). El EMC no solo depende de las condiciones ambientales, sino que también, de las características intrínsecas de la especie maderera (Bluhm E., *et al.*, 1965; Rosende R., 1969).

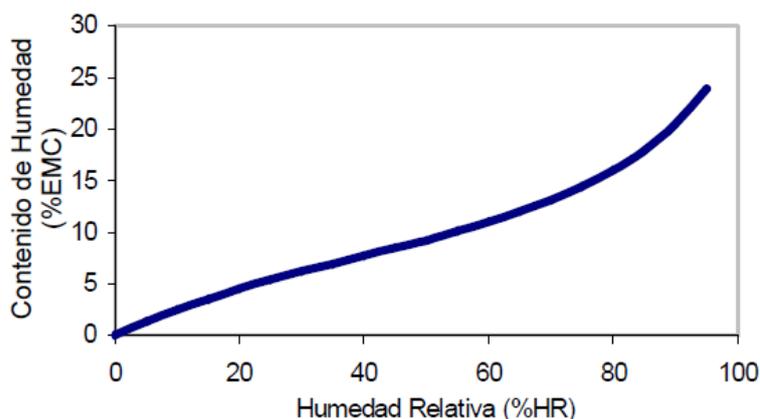


Figura 3: Contenido de humedad de equilibrio en función de la humedad relativa. (Medrano S., 2003).

La tabla 1 muestra el resumen de las propiedades físicas del roble, siendo Da: densidad anhidra; Db: densidad básica; Gbpc: peso específico de la pared celular; V: porosidad anhidra, EMC: contenido de humedad de equilibrio promedio (anual).

Especie	Da(kg/m ³)	Db(kg/m ³)	Gbpc	V (%)	EMC (%)
Roble (duramen)	617,7	543,5	1,434	55,0	15,5

Tabla 1: Propiedades físicas de la madera de roble. (Pérez-Peña N., *et al.*, 2011).

Respecto a los cambios de humedad de la madera durante el envejecimiento de vinos es importante mencionar los resultados obtenidos en el grupo de investigación (TFC Fernández Duque B.) centrados en el estudio del patrón típico de impregnación de diferentes especies de robles usados en tonelería, los robles utilizados fueron *Q. alba* Minnesota, *Q. alba* Missouri, *Q. petraea* francés, *Q. petraea* navarro, *Q. petraea* húngaro. La figura 5 muestra el patrón de impregnación de un vino modelo (solución hidroalcohólica con pH corregido) en maderas diferentes. El perfil de humedad muestra el avance de la humedad, expresada en porcentaje, en el interior de la pieza de madera en función de la distancia, expresada en cm, a la cara interna de la duela. De esta forma se puede ver cómo influye el grosor de las duelas en el modelado de dichos perfiles.

En la figura 4 se observan tres zonas, cuyos valores son distintos dependiendo de la especie analizada, pero a cuyo patrón general responden todas ellas.

1. Zona inicial (0-1): caracterizada por una fuerte impregnación del vino modelo en la madera. El punto 0 corresponde a la humedad inicial de la duela, para una distancia de corte de 0,04 cm aproximadamente. Esta humedad se encuentra en torno al 70-100% en función de la especie estudiada, de las condiciones ambientales del lugar donde se encuentren las muestras y del tiempo de impregnación en la solución hidroalcohólica. Durante esta fase el contenido de humedad disminuye bruscamente a medida que aumenta la distancia de la cara de la duela en contacto con el vino modelo
2. Segunda zona (1-2): el comienzo de esta fase representa el punto de inflexión del perfil de humedad, marcando el punto de saturación de la fibra, pasando de una humedad del 70-100% al 30%. Durante esta fase se produce el avance del frente de humedad.

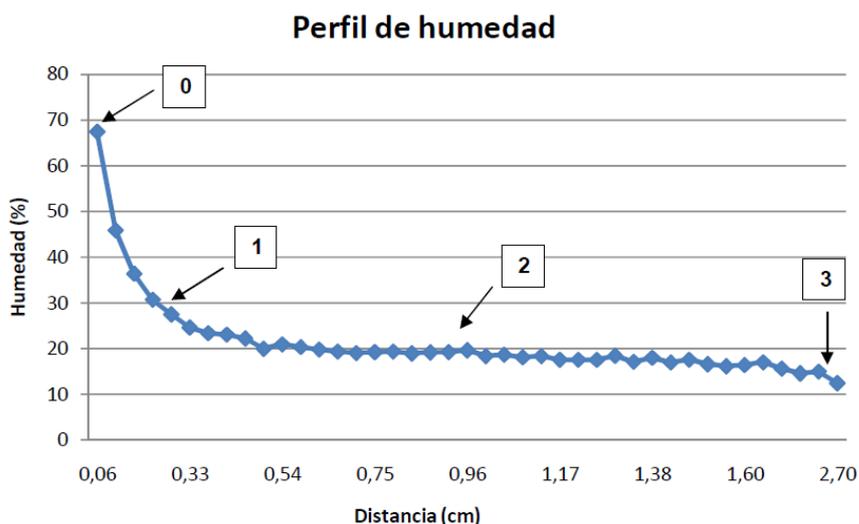


Figura 4: Patrón de comportamiento del perfil de humedad en las muestras estudiadas para un tiempo de impregnación de 15 semanas. (Fernández Duque B., 2013).

3. Tercera zona (2-3): se observa una disminución, casi constante de la humedad en función el tiempo. Los fenómenos de impregnación de la solución en la duela se encuentran igualados con los fenómenos evaporativos de la solución hacia el exterior. En esta última zona la humedad no alcanza el punto de saturación de la fibra.

Las fases anteriormente descritas fueron definidas por Feuillat (Feuillat *et al.*, 1994) y Ruiz de Adana (Ruiz de Adana, 2004). La figura 5 muestra los perfiles de humedad de las cinco especies tras un tiempo de envejecimiento/impregnación de 3 semanas.

En el estudio se observó que el frente de impregnación de cada madera es diferente, en 3 semanas se ha encontrado que el roble blanco Minnesota presenta menores valores medios de humedad, es decir, que la impregnación de la solución hidroalcohólica en estas maderas es menor que en el resto de las estudiadas. Estos resultados coinciden con los aportados por Fernández (Fernández *et al.*, 2005) y González (González & Acuña, 2011). Según Hidalgo (Hidalgo, 2011) el *Q. alba* L. es de los robles menos permeables, lo que no coincide con lo obtenido en esta primera fase con la madera de Missouri.

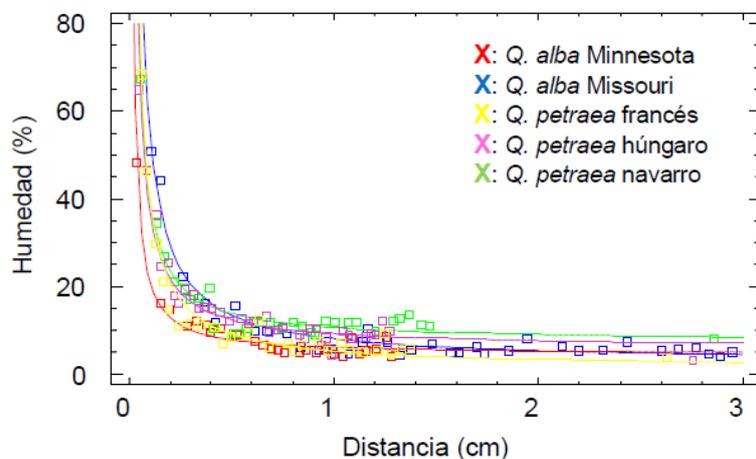


Figura 5: Gráfica comparativa de las regresiones lineales para las especies del género *Quercus* en un tiempo de 3 semanas. (Fernández Duque B., 2013).

1.4. Métodos de medida de humedad en la madera

El **método oficial de secado en estufa**, para medir el contenido de humedad según la norma europea, EN 13183-1 de abril de 2002, consiste en coger una sección de madera con un grosor mínimo de 20 mm en la dirección de la fibra, a 300 mm de distancia de uno de los extremos de la pieza. Esta muestra se pesa (m_1), se seca a una temperatura de 103°C hasta que la diferencia de masa entre dos pesadas sucesivas realizadas en un intervalo de 2 horas sea menor del 0,1% (m_0). Para calcular el contenido de humedad se aplica la siguiente fórmula (Norma reguladora UNE-EN 13183-1, AENOR 2002), obteniéndose el contenido de humedad por diferencia de pesadas:

$$\omega = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100$$

Según la norma europea, EN 13183-2 de abril de 2002, existe otro método basado en la estimación de la humedad por el **método de la resistencia eléctrica**, que únicamente es válido para madera con un contenido de humedad entre 7-30%, por debajo del punto de saturación de la fibra (PSF). Utiliza un xilohigrómetro eléctrico de resistencia equipado con electrodos aislados que deben penetrar hasta una profundidad de 0,3 veces el grosor de la pieza, y se toma el valor después de 2-3 segundos. La madera debe estar exenta de resina y sin nudos, corteza o bolsas de resina. Las ventajas de este método son la rapidez y la facilidad para realizar las medidas de la resistencia que es proporcional al contenido en humedad de la madera. (Norma reguladora UNE-EN 13183-2, AENOR 2002). Los inconvenientes son: presenta un margen de error elevado $\pm 2\%$ y un rango limitado de medida (solo se pueden utilizar entre 6-25% de humedad). (Medina Gallego G., 2005).

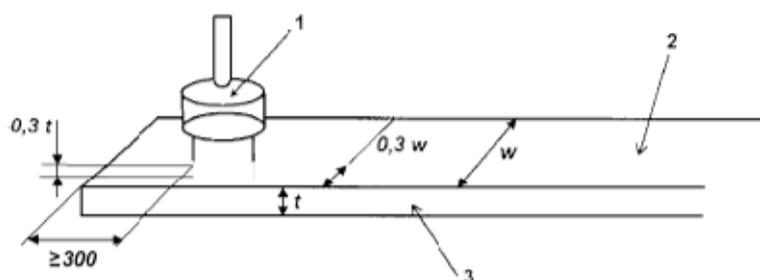


Figura 6:
Emplazamiento de medida, dimensiones en mm. "Norma reguladora UNE-EN13183-2" (1: Electrodo-maza; 2: Cara; 3: Canto; t: grosor y w: anchura)

La primera referencia sobre las técnicas para medir el **gradiente de humedad** fue desarrollada por McMillen en 1995. Su técnica consistía en cortar la madera en finas láminas realizando los cortes con una sierra de banda. Su método no era del todo preciso debido a las pérdidas de corte y humedad producidas por el calor generado durante el corte a alta velocidad. Este método fue mejorado realizando cortes de pequeños estratos con una broca y un cuchillo micrótopo. Debido a que las muestras fueron destruidas después de medir el gradiente de humedad ninguno de estos métodos logro aportar un control continuo de los movimientos de humedad dentro de las muestras. Esto hace que sea difícil desarrollar modelos precisos para medir el gradiente de humedad y su movimiento durante el secado de la madera. Esta técnica fue mejorada cortando la madera con ayuda de una broca, haciendo cortes más perfectos y por tanto obteniendo datos más precisos. (Zhiyong C., 2008).

Estudios posteriores para conocer las propiedades de la madera emplean **microondas** que permiten conocer el contenido de humedad de manera no invasiva.

El sensor de microondas fue utilizado únicamente para medir el contenido de humedad, relacionando directamente la señal de microondas con el contenido en humedad. El problema de estos equipos son el precio y la necesidad de técnicos cualificados para su manejo. En la actualidad con los avances en la industria de las comunicaciones y la aparición de tecnología microondas con calibración automatizada estos problemas se reducen. (Bogosanovic M., *et al.*, 2010)

La exploración con microondas también fue utilizada por Lundgren *et al* en el año 2006 para predecir el contenido de humedad en la madera de pino. La diferencia con el método anterior es que en vez de relacionar directamente la señal con el contenido de humedad utilizó imágenes obtenidas a partir del sensor de microondas que se basa en la transmisión electromagnética. Las limitaciones del sensor utilizado son un alto nivel de ruido en las mediciones y la restricción a un limitado periodo de mediciones. Este estudio está limitado a mediciones por debajo del punto de saturación de la fibra, aproximadamente 30% humedad.

Actualmente lo primeros métodos utilizados se han ido mejorando, con ellos es posible medir el grado de humedad de la madera con métodos no destructivos como el **método de rayos-X** combinado con métodos eléctricos. La exploración de rayos X, podría revelar de manera eficiente la distribución de densidad en los productos de madera y materiales compuestos a base de madera. El método eléctrico es eficaz para controlar continuamente la distribución de la humedad de la madera, para ello se colocan dos electrodos en la madera y se mide la conductividad entre ambos. Se combina con el método de rayos X para medir la posición de los electrodos y analizar los datos registrados. En cierta medida el método eléctrico es invasivo, no podría utilizarse en muestras delicadas debido a que su resultado puede depender de muchos factores físicos y químicos como impurezas y defectos que pueden cambiar los patrones de corriente eléctrica entre los electrodos. (Wanzhao Li, *et al.*, 2013)

Otro método no destructivo y no invasivo que se ha utilizado para analizar el contenido de humedad en muestras de madera es una sonda de **resonancia electromagnética (RMN)**. Con este método se puede estudiar la estructura macroscópica y microscópica proporcionando información sobre el contenido de agua y otros componentes de la madera. El método necesita de un procedimiento de calibración adecuado, lo que hace posible determinar contenido de agua en la madera con un tiempo de medición muy corto y una buena precisión y reproducibilidad. (Casieria C., *et al.*, 2004)

La **termografía infrarroja (IRT)** permite localizar las áreas con diferente contenido de agua de una forma rápida y no destructiva, comparando el aumento de la temperatura en las diferentes zonas. El contenido de agua afecta a la capacidad térmica de los materiales. La difusión de agua en las fibras de madera provoca un aumento del calor específico del material, conductividad térmica y la densidad. El inconveniente de este método es que los datos se refieren únicamente a unos pocos mm de la capa superficial. (Ludwig N., *et al.*, 2004)

1.5. El pH de la madera

La acidez o basicidad de una solución depende de la cantidad de iones de hidrógeno o iones-OH presentes. El valor de pH de la madera o materiales leñosos es un criterio importante para su aptitud en diversas aplicaciones. El concepto de pH solo tiene sentido para disoluciones acuosas diluidas pero los productos sólidos como la madera contienen agua adsorbida y sustancias solubles en agua, lo que permite la

determinación de un valor de pH mediante la medición de soluciones acuosas diluidas. (Berndt H., 1991)

Por ejemplo, la capacidad de un adhesivo para fijarse sobre un sustrato depende en gran medida de la condición de la superficie ya que estos adhesivos son sensibles al pH del sustrato (Mansur A., 2000). El pH de la madera está influido por su grado de humedad. Así, un estudio realizado por Sithole B., 2005; en virutas de madera, demuestra que el contenido de humedad afecta al pH de la madera, concretamente el pH se eleva con el aumento de contenido de humedad. En la figura 7 se observa una diferencia apreciable entre el pH de las virutas húmedas con un 45% de contenido de humedad y las virutas secas.

Estos resultados confirman los obtenidos por Lea D.W., *et al.*, 1969, que demostraron que el pH de cedro rojo occidental (*Thuja plicata*) aumentó de 4,3 hasta 5,3 cuando se modificó el contenido de humedad de la madera del 20 al 70%. El pH de abeto del oeste (*Abies lasiocarpa*) aumentó de 4,0 a 4,8 cuando el contenido de humedad aumentó de 10 a 55%. Sin embargo, en algunos casos maderas con un nivel de humedad bajo muestran un pH bajo debido a la presencia de ácido acético formado por la hidrólisis de los grupos acetilo, lo que provoca una disminución del pH de la madera. (Allen, 2000).

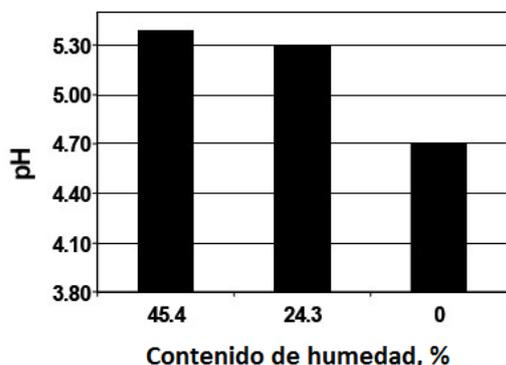


Figura 7: Efecto del contenido de humedad sobre el pH de chips de madera de abeto negro. (*Picea mariana*). (Sithole B., 2005)

1.6. Métodos de medida del pH de la madera

La medida del pH de la madera es esencial para conocer sus capacidades y posibilidades técnicas, así como a su valor comercial. El método más habitual para determinar el pH de la madera consiste en triturar una porción, disolverla en agua y medir el pH de dicha disolución.

Así, por ejemplo el método para medir el pH de la madera del álamo amarillo (*Liriodendron tulipifera*) consiste en someter al serrín a un calentamiento con agua a 200, 240 y 260 °C. El sobrenadante resultante de este calentamiento se enfría hasta temperatura ambiente y se mide su pH con un pH-metro. El pH inicial de la suspensión de serrín y el agua tiene unos valores entre 5,14 y 5,30, después del calentamiento el pH final alcanza un valor entre 2,8 y 3,0. Para los tratamientos a 240 y 260°C, el pH final fue de 2,8 reflejando la autohidrólisis de la celulosa (se produce si el pH es inferior a 3,5 y la temperatura por encima de 200°C) liberando ácidos orgánicos que pueden facilitar la degradación de fracciones de hemicelulosa y celulosa. Entre 180° y 200°C el pH disminuyó significativamente desde 5,0 hasta 3,5. Para evitar la degradación de celulosa se adiciona una solución de KOH que ayuda a controlar el pH durante el tratamiento previo de la madera y a reducir la cantidad de sólidos totales solubilizados. Al añadir esta base, el pH de la solución se mantiene entre 7-8, impidiendo así la autohidrólisis de la celulosa. El problema de este método es que no se puede observar

la evolución del pH de la madera en condiciones normales al ser necesario un calentamiento y tratamiento previo de la muestra. (Weil J., *et al.*, 1998)

Ingo Mayer y Gerald Koch (2007) estudiaron el pH de la madera de cerezo negro americano (*Prunus serótina*) mediante un método que consiste en moler las muestras de madera en un molino con cuchilla giratoria. El polvo de la madera (2g) se añade a una solución de 20 ml de agua desionizada, tras 2 horas se mide el pH. El pH del tejido de la madera depende de los cambios en la composición química de los compuestos extraíbles de la madera y el metabolismo secundario. El valor del pH disminuye significativamente en la formación del duramen, con valores de 5,1 en la albura y 4,0 en el duramen. Esta disminución se puede explicar por la biosíntesis de compuestos fenólicos con propiedades de acidificación. Finalmente mencionar que Gray mide el pH de la madera de forma semejante a lo descrito anteriormente. Para ello 1 gramo de serrín de madera de roble (0,25-0,5mm) se mantiene durante 20 minutos con 5 ml de agua destilada y después se mide el pH. Los resultados indican que el pH de la madera de roble que tiene un 8% de humedad es de 3,98. (Fojutowski A., *et al.*, 2014).

1.7. Métodos de medida ópticos

Los primeros optrodos se basaban en medidas puras de intensidad, pero estas mediciones tenían varios puntos débiles y limitaciones como por ejemplo el espesor del sensor, la falta de homogeneidad en la intensidad de la luminiscencia dentro de una imagen, la sensibilidad del sistema de detección no es igual en todos los puntos, la fuente de luz no excita todas las partes del sensor por igual. Las imágenes pueden obtenerse con equipos complejos y costosos, otra posibilidad son las imágenes ratiométricas que aportan una relación relativa y no absoluta. Recientemente se han desarrollado sistemas basados en métodos ópticos que permiten la medida de diferentes parámetros de forma no invasiva ni destructiva de la muestra. (Larsen M., *et al.*, 2011)

El pH de la madera se puede medir mediante un análisis ratiométrico de la luminiscencia de un optrodo plano, es decir un sensor químico óptico. El sensor está formado por dos indicadores de pH luminiscentes, inmovilizados en una matriz polimérica, que son excitados a diferentes longitudes de onda.

Un indicador es sensible a la cantidad de hidrogeniones y el otro colorante no lo es, solo actúa como referencia. La lámina del sensor óptico unida a la superficie de la muestra traduce la señal de pH (hidrogeniones) en una señal luminosa que es capturada e interpretada pixel a pixel por la cámara digital. La cámara dispone de un LED azul que emite una radiación a una determinada longitud de onda. El pigmento antena del sistema recoge la luz azul y transfiere parte de su energía al pigmento indicador sensible a la variación de hidrogeniones. Por tanto esta luz excita al sensor ($\lambda_{\max}=450$ nm) que devuelve una radiación, registrada como una imagen en el canal verde de la cámara ($\lambda_{\max}=490$ nm). Una vez que el sensor es excitado el otro compuesto que forma el sensor, devuelve una radiación en el canal rojo ($\lambda_{\max}=650$ nm) en función de la concentración del analito. El canal rojo es sensible a la presencia de hidrogeniones mientras que el canal verde actúa como canal de referencia. (Ungerbock B., *et al.*, 2013)

Al captar imágenes solo en los canales rojo y verde, permite utilizar una cámara convencional de buena calidad. Los diferentes canales dan dos imágenes distintas, la imagen ratiométrica se obtiene dividiendo la intensidad de la señal obtenida en el

canal rojo por el canal verde. Al registrar simultáneamente la intensidad de dos longitudes de onda diferentes, se hace posible la medición ratiométrica: $R = \text{Red}/\text{Green}$. Donde R, es el ratio de intensidad del pixel. Red es la intensidad de los pixeles rojos. Green corresponde a la media de los pixeles de las dos imágenes registradas por el sensor de imagen. (Larsen M., *et al*, 2011).

El filtro de la cámara separa la luz incidente en los tres colores primarios: rojo, verde y azul. Los filtros tienen una sobrerrepresentación del color verde, imitando al ojo humano, que es más sensible a este color. La cámara capta imágenes en formato RAW y JPEG, el formato RAW contiene las intensidades de los diferentes pixeles que forman la imagen sin procesar (rojo y verde) mientras que el formato JPEG calcula mediante una interpolación los dos colores (azul y verde) (Figura 8) que faltan en cada pixel para que la imagen pueda ser percibida por el ojo humano (Larsen M., *et al*, 2011).

Las ventajas principales del enfoque ratiométrico son:

- Se puede aplicar a todos los sensores que muestran un cambio de color dinámico en función de la concentración de analito.
- Permite la creación de mapas cuantitativos sin necesidad de realizar interpolación entre los puntos de datos individuales. Los sistemas de fibra óptica utilizados anteriormente aportaban datos muy precisos sobre la concentración del analito, pero eran datos discretos que era necesario interpolar para poder obtener una imagen cuantitativa. Con este dispositivo no es necesaria la interpolación de datos para obtener una imagen cuantitativa, ya que las imágenes producidas se pueden utilizar para visualizar el cambio del pH en el tiempo.
- Podemos obtener una imagen cuantitativa no invasiva dándonos datos en la dinámica de protones.
- El uso de mediciones ratiométricas, en lugar de una única intensidad constante, elimina en gran medida las interferencias de las irregularidades o las fluctuaciones de la intensidad de excitación de luz.
- La variabilidad de la señal emitida debida a la diferencia en el espesor de la sustancia sensora, así como a la variación de la intensidad de la radiación de excitación recibida se compensa por ser un método basado en un ratio. (Ramsden J.J, 1997).

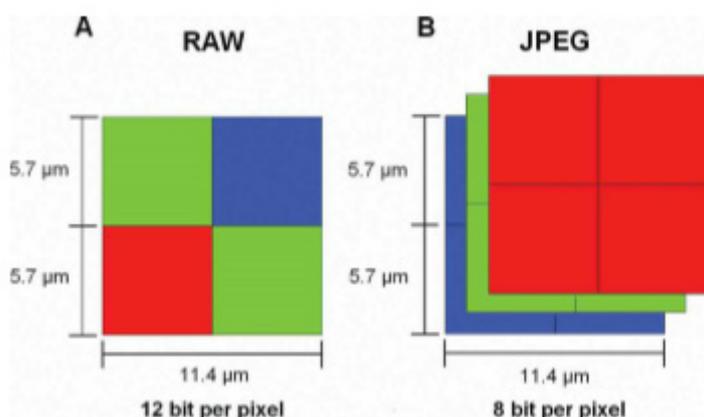


Figura 8: A. Representación gráfica de los pixeles de color en el sensor de imagen de la cámara. B. Representación gráfica de los 4 pixeles de color que se interpolan entre el pixel objetivo y la intensidad de los pixeles vecinos en una imagen JPEG. (Larsen M., *et al*, 2011).

Los métodos ópticos son utilizados en enología para medir con alta precisión el O_2 disuelto en diferentes situaciones como la medida del oxígeno en vinificación (Laurie A., *et al*, 2009; Caillé S., *et al.*, 2010), en el envejecimiento con alternativos (Nevares

I., *et al.*, 2007; Nevares I., *et al* 2009), en barricas o durante el control de la permanencia del vino en botella (Brien V., *et al.*, 2009; Gibson R., *et al.*, 2009).

Ante la importancia de medir la cinética de impregnación de la madera y su implicación en las propiedades de la madera, especialmente durante el envejecimiento de vinos, en este trabajo se propone un método novedoso no invasivo y no destructivo de medida de la humedad de la madera empleando los resultados obtenidos de la medida del pH.

En este trabajo se cuenta con un sensor plano que dispone de moléculas fluorescentes que emiten un patrón de fluorescencia característico en función del pH después de ser excitado con una fuente de luz. La fuente de luz se encuentra en la cámara que detectará la señal de fluorescencia y consiste en un LED azul (470 nm). La cámara es sensible al rango de emisión del optrodo. El uso de la luz como portador de la información permite la separación del sensor (optrodo plano) y el detector (la cámara). Las mediciones se realizan de manera no invasiva y la cámara permite un mapeo cuantitativo de la concentración del analito según va cambiando con el tiempo.

3. OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es establecer una correlación entre el pH y la humedad de la madera con el fin de visualizar la evolución de la humedad de la madera de forma no destructiva mediante la adaptación de un sistema óptico de medida de pH con el empleo del análisis ratiométrico de las imágenes.

4. MATERIALES Y METODOS

3.1. Maderas empleadas

Se ha trabajado con dos tipos de maderas, *Q alba* y *Q petraea*, todas ellas suministradas por la tonelería Duero (Aranda de Duero, Burgos) y con el mismo grado de tostado medio. Todo el tratamiento de las maderas se ha realizado en una sala con control de temperatura y humedad para reproducir las condiciones de las salas de barricas, 15 ± 1 °C y un 85 ± 2 % de humedad relativa.

3.2. Patrones de pH y humedad de la madera

pH. La calibración del sistema se realizó mediante dos soluciones madre de tampón fosfato-citrato: Solución 1: fosfato dibásico 0,2M: 14,20 g Na_2HPO_4 y enrasar hasta 500 ml, Solución 2: ácido cítrico 0,1M: 9,61 g de ácido cítrico y enrasar hasta 500 ml. Estas disoluciones se utilizaron para preparar 100 ml de las diferentes disoluciones tampón empleadas en la calibración con 3,0-3,4-3,8-4,2-4,6-5,0.

Humedad. Se han preparado maderas patrón con un contenido en humedad estabilizado y conocido, tanto con maderas de roble americano como francés. Para ello, se ha procedido a mantenerlas en equilibrio en un ambiente con humedad controlada entre 2,44 al 24,14 % mediante el empleo de 9 sales hasta alcanzar el EMC (Tabla 2). Además, se ha corroborado el verdadero contenido en agua de cada una de las muestras de maderas en equilibrio con los ambientes de HR conocidos, tanto de madera de roble francés como de roble americano, de acuerdo al protocolo de medida de la humedad por pesada descrito anteriormente (EN 13183-1).

%H ambiente estabilizada	9,60	23,50	33,00	43,50	53,00	68,00	75,50	86,00	95,00
EMC %	2,44	5,18	6,73	8,35	9,88	12,82	14,78	18,66	24,14

Tabla 2: Contenido en humedad en equilibrio de la madera estabilizado mediante sales.

3.3. Medida del pH de la madera por método óptico

Equipo de medida. El dispositivo detector está formado por tres componentes fundamentales para medir la dinámica del pH en la muestra de madera:

- Sensor (SF-HP5R): láminas de sensor de pH para la toma de imágenes en superficie o a través de cristal o plástico transparente. Se trata de un sensor experimental en fase de desarrollo suministrado por Presens para su estudio.
- Dispositivo detector: está formado por una cámara VisiSens DU02 para realizar la captura de imágenes en 2D, y un LED azul capaz de excitar las láminas fluorescentes del sensor de pH.
- Software: el software utilizado para la toma de imágenes de pH es VisiSens A2. En él se realiza la calibración de las imágenes para después poder analizar la evolución del pH en la muestra.

El sensor óptico está pegado a la superficie interior del cristal en contacto con la madera, midiendo el pH de forma no invasiva y no destructiva a través del cristal transparente. La lámina sensora consta de 3 capas: Soporte de policarbonato transparente: esta capa tiene 125 μm de espesor, no responde a la permeabilidad del H^+/OH^- . Actúa como una capa base transparente, flexible y bloquea los protones H^+ , la capa sensible: tiene un color ligeramente amarillo con un espesor de 20 μm . Esta capa incorpora los colorantes fluorescentes y responde al pH de la muestra y finalmente la capa de aislamiento óptico: bloquea la luz del ambiente y excluye a las interferencias de la muestra como son por ejemplo la coloración o fluorescencia de fondo. Esta capa blanca y opaca de aproximadamente 20 μm tampoco responde al pH de la muestra. Este lado debe estar en contacto directo con la muestra porque el sensor debe estar equilibrado.

Para poder detectar la señal de fluorescencia se dispone del dispositivo detector (cámara USB) sensible al rango de emisión del optrodo. El uso de la luz como portador de la información permite la separación del sensor (optrodo plano) y el detector (la cámara). Las medidas se realizan de manera no invasiva y la cámara permite un mapeo cuantitativo de la concentración del analito mediante la relación entre la intensidad de los canales verde y rojo del sensor según van cambiando con el tiempo.

Calibración del equipo. Se realiza la calibración con las seis disoluciones patrón mencionadas, colocando 2,5 μL de cada disolución en cada uno de los sensores y se dejan estabilizar durante 3 horas (Figura 9), después se captura la imagen con la cámara y se procesa. Se seleccionan 5 áreas diferentes con color uniforme con las que se realiza un promedio del índice ratiométrico para cada valor de pH, esto permite obtener una serie de valores que dan lugar a una ecuación que relaciona el valor de pH conocido de los patrones con el valor del índice ratiométrico (Figura 10).

Cada imagen obtenida debe ser procesada para obtener un valor promedio del ratio específico de cada valor de pH conocido. Mediante el software de análisis de imagen, en cada imagen se elige la región de interés (ROI) que posee un ratio promediado y

específico y que se corresponde a la emisión realizada por el sensor al estar en contacto con la disolución de pH conocido depositada en cada sensor (Figura 11).

Finalmente, con los ratios de cada disolución patrón se construye la recta de calibrado. Esta ecuación se aplica a la imagen ratiométrica permitiendo obtener un valor de pH para cada uno de los píxeles de la imagen digital obteniéndose así la imagen calibrada. En esta imagen final, los colores indican los diferentes niveles de pH en cada uno de los píxeles capturados por el detector de la región enfocada con la cámara (Figura 12).



Figura 9: Detalle de los sensores en los que se depositan las diferentes soluciones patrón y después de estabilizadas durante tres horas se captura una imagen con la cámara-detector situada al otro lado del soporte (cristal) transparente.

Los resultados obtenidos para realizar la recta de calibrado son:

Imagen	pH Buf.	Ratio
1	2,98	1,4534
2	3,34	1,3086
3	3,80	1,2000
4	4,14	1,8930
5	4,72	1,0962
6	5,14	1,0306

Tabla 3: Puntos ratiométricos correspondientes a un determinado pH obtenidos para realizar la recta de calibrado.

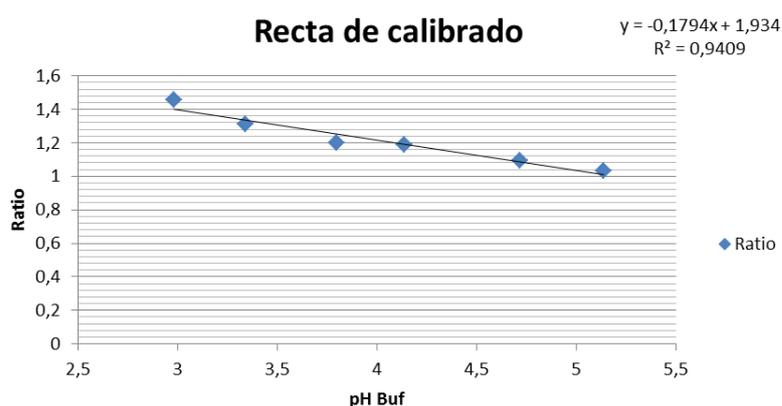


Figura 10: Recta de calibrado obtenida para realizar la calibración. Cada ratio corresponde a un pH específico.

Medida de las muestras de madera. La cinética de modificación del pH de la madera durante el envejecimiento se medirá en un dispositivo construido especialmente para estas medidas (Figura 13). Se trata de una celda que permite realizar las medidas de pH de la madera y del líquido con el que está en contacto a través de una superficie transparente. La celda se llena con agua destilada con un pH de 5,49. Con el fin de

reproducir las mismas condiciones que hay en una barrica, se coloca una columna de agua que ejerce la misma presión hidrostática que hay en el centro de una barrica. El volumen de la celda y la superficie de madera expuesta al contacto con el líquido mantienen la relación superficie de madera/volumen de líquido similar al de una barrica bordelesa de 225L.

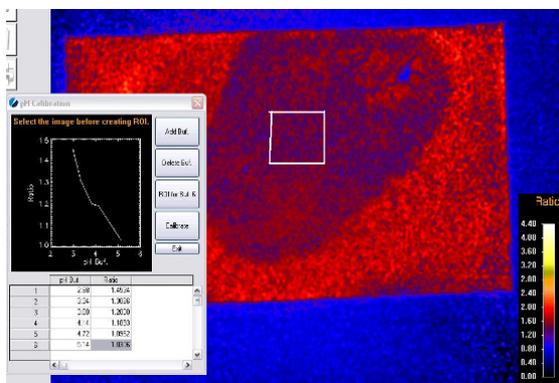


Figura 11: Elección del ratio de interés (ROI), correspondiente al pH del patrón. Muestra la recta de calibrado con los seis puntos de pH y su ratio específico.

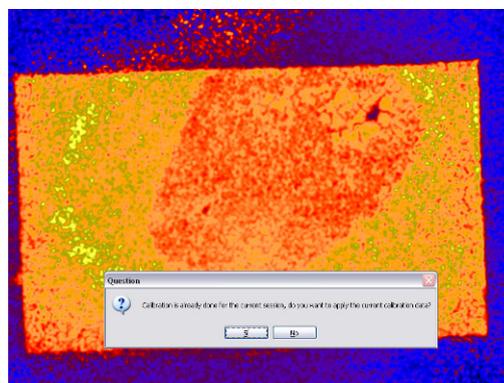


Figura 12: Imagen realizada después de aplicar la calibración realizada anteriormente.

Se programa la captura de imágenes a diferentes intervalos para evaluar el proceso de impregnación de la madera y evaluar la modificación del pH de la madera y del líquido durante varias semanas. Los perfiles de humedad permiten conocer su avance en función del espesor de la duela, y su relación con la variación del pH.

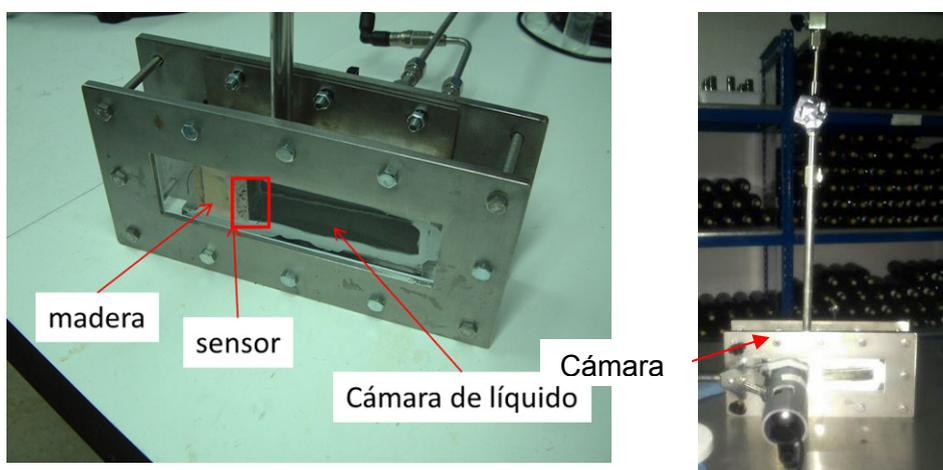


Figura 13: Dispositivo para realizar el seguimiento de la humedad de madera, mediante el sensor y el sistema óptico.

3.4. Medida de la impregnación de la madera y del pH de la madera

La determinación de la humedad inicial se ha realizado mediante el método oficial de secado en estufa (Norma reguladora UNE-EN 13183-1, AENOR 2002). Se ha contado con 10 láminas de 1cmx5cm de roble francés (F1- F10), *Q. petraea* (Matts.) Liebl. y de roble americano (A1- A10), *Q. alba* Minnesota. Con el fin de conocer la evolución de la humedad de las 20 muestras se mantuvo en contacto con agua destilada y se calcula su humedad diariamente. Las pesadas de las piezas de madera y las medidas del pH desde un valor inicial de 5,58, se realizan diariamente al principio, después cada dos

días y cuando la humedad se mantiene prácticamente constante, la pesada y la medida del pH se realizan una vez a la semana. La medida del pH se realiza con un pH-metro (Metrohm, 780 pH Meter)

Humedad roble francés (%)	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
	9,99	10,23	10,37	10,47	10,27	10,29	10,37	10,15	10,31	10,26
Humedad roble americano (%)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
	10,21	10,16	10,02	10,15	10,02	9,99	10,11	10,03	10,01	10,03

Tabla 4: Valores iniciales de la humedad de la madera de roble francés y americano

5. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Medida de la impregnación de la madera: humedad y pH

El análisis de los resultados de la impregnación de las maderas permite comparar la evolución de la humedad de la madera con su pH en las 20 muestras de roble francés y americano durante 100 días. En la figura 14 se observa la evolución de las 10 **maderas de roble francés y americano** indicando el promedio de humedad para cada día.

La **madera de roble francés** tiene inicialmente un 10% de humedad, y tras 20 días la humedad aumenta hasta alcanzar un valor medio de 113 %. Se ha observado que en las primeras 24h la humedad aumenta del 10% al 53,40 % y que son necesarios diez días para conseguir un 100% de humedad, una vez alcanzado ese punto el aumento de la humedad es más lento y progresivo, con un valor incremental del 2% - 3% de humedad diario.

La **evolución de la humedad para las maderas americanas** se presenta en la figura 19. Se observa que después de veinte días la humedad ha aumentado solamente hasta un valor medio de 88,31%, este valor es menor que en roble francés debido a que la madera americana es menos porosa que la madera francesa. En este caso en un día la humedad pasa del 10% al 49,26%, un 4% menos que en el roble francés. También se observa que en el último día de ensayo, la humedad media del roble americano es de 96,13%, un 30% menos que en el francés.

Se observó que ambas maderas han estado el mismo periodo de tiempo en agua destilada, pero la madera americana todavía no ha alcanzado el 100%, mientras que la francesa lo alcanza al noveno día de humectación. La curva de humectación de la madera americana es menor que la de roble francés, la gran presencia de tilos en la madera americana hace que disminuya la porosidad y la permeabilidad, por ello la humedad de la madera aumenta más lentamente que en el roble francés.

En la figura 15 se analiza la evolución del pH de la disolución donde están sumergidas las maderas. El pH inicial del agua destilada es de 5,04. La principal disminución del pH se produce en las primeras 24 horas descendiendo hasta valores de 3,47 para el roble francés y 3,56 para el americano. Después se realiza una medición diaria del pH de la disolución de las dos variedades, en la gráfica se observa que se mantiene más o menos constante, pero que el pH de la disolución de roble francés es más ácido que en el roble americano. Esto puede deberse a que el roble americano presenta tálides que hacen más difícil la penetración del agua y por tanto la disolución de los compuestos que forman la madera es más lenta.

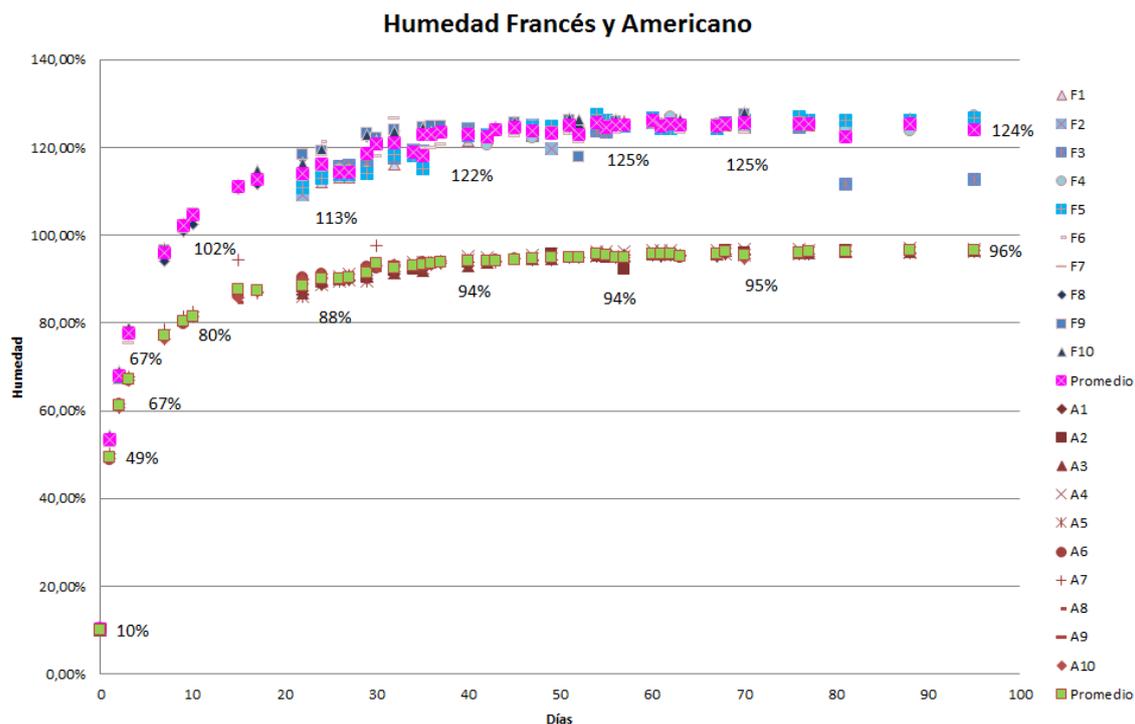


Figura 14: Comparación entre la curva de humectación entre roble francés y americano.

Al aumentar la humedad de la madera la fracción extraíble pasa a la disolución. La fracción extraíble de la madera está compuesta por polifenoles, como el ácido gálico y elálgico, aldehídos fenólicos, cumarinas y taninos. Esas sustancias de la madera pasan a la disolución y provocan su acidificación. En el transcurso de los días el pH va cambiando, hasta mantenerse más o menos estable en un valor de 3,36 para el roble francés y 3,47 para el americano.

Las sustancias que componen la madera no están en la misma proporción en el roble americano que en el francés, pero el principal motivo de la diferencia en la evolución del pH se debe a que la baja porosidad de la madera americana hace que se humecten más lentamente y la disolución de las sustancias sea también más lenta.

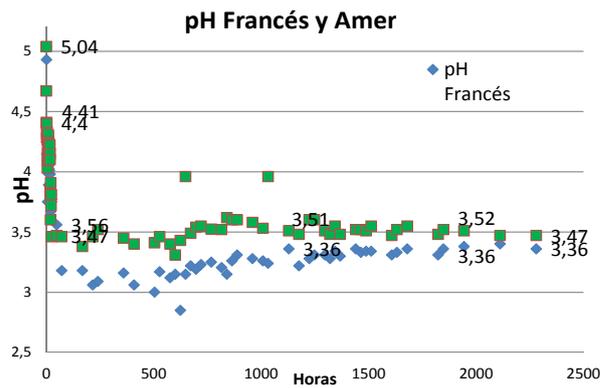


Figura 15: Evolución del pH de la disolución donde está sumergido el roble francés y el americano.

En la figura 16 se observa como a medida que la humedad aumenta el pH disminuye, pero la humedad aumenta de forma más lenta que la disminución del pH.

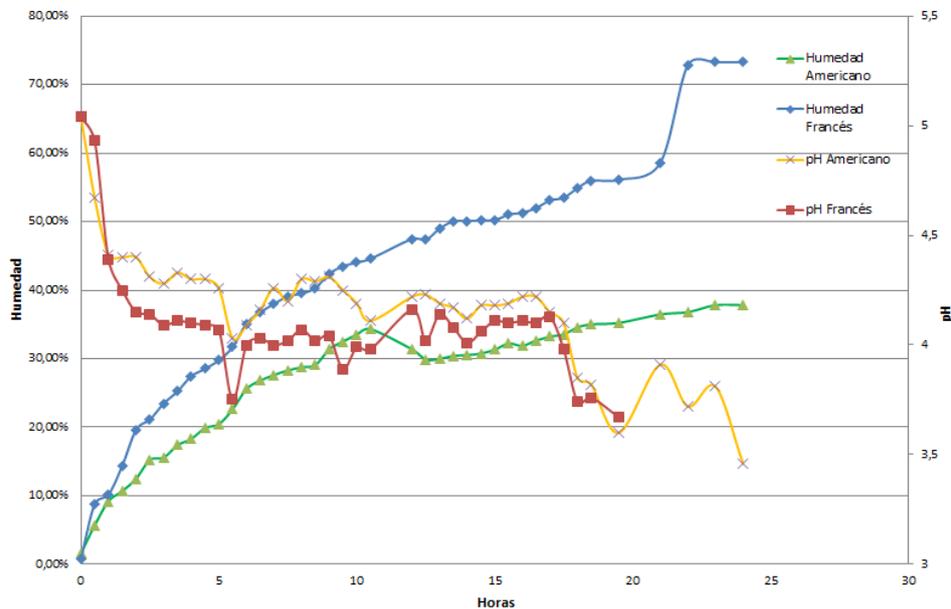
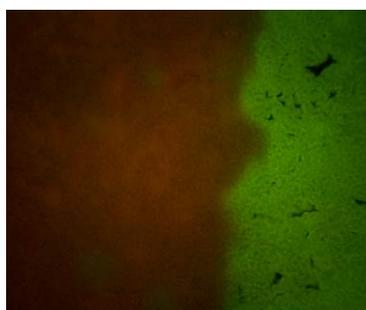


Figura 16: Comparación entre la evolución de la humedad y el pH, durante 24 horas de impregnación.

Por lo tanto, existe una correlación entre el aumento de la humedad de la madera y el descenso del pH de la disolución en que se humecta, debido al aumento de los compuestos extraídos de la madera que tienen carácter ácido.

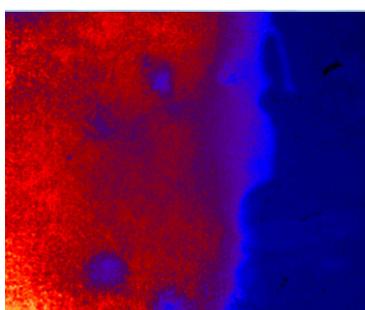
4.2. Medida de la modificación del pH de la madera con su impregnación

La medida del pH con el sistema óptico y los sensores experimentales se realiza de manera continua durante 21 días tanto con madera americana como con francesa. La cámara capta imágenes al principio cada cinco minutos y después cada hora. Una vez finalizada la captura, se procesan las imágenes aplicando la calibración realizada con las muestras de pH (figuras 17, 18, 19)



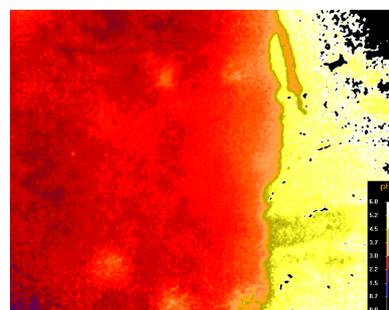
madera - líquido

Figura 17: Imagen capturada por el sistema.



madera - líquido

Figura 18: Imagen ratiométrica procesada por el programa VisiSens Analitical 2



madera - líquido

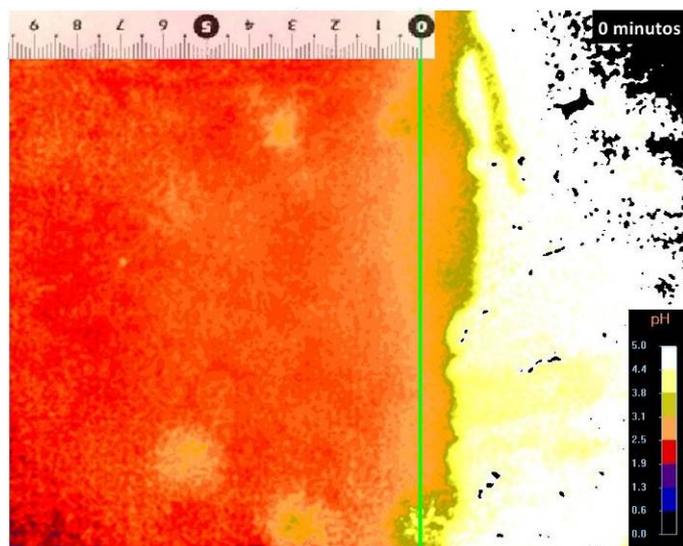
Figura 19: Imagen calibrada en la que la escala de colores corresponde con el pH de la madera.

La escala de pH corresponde a la figura 20. La escala inicial estaba comprendida entre los valores de pH de 1,98-6, pero había zonas de la madera fuera de este rango en las que no se podía observar el pH, por lo que fue necesario cambiar la escala a un rango de valores de 0,0-5,0.



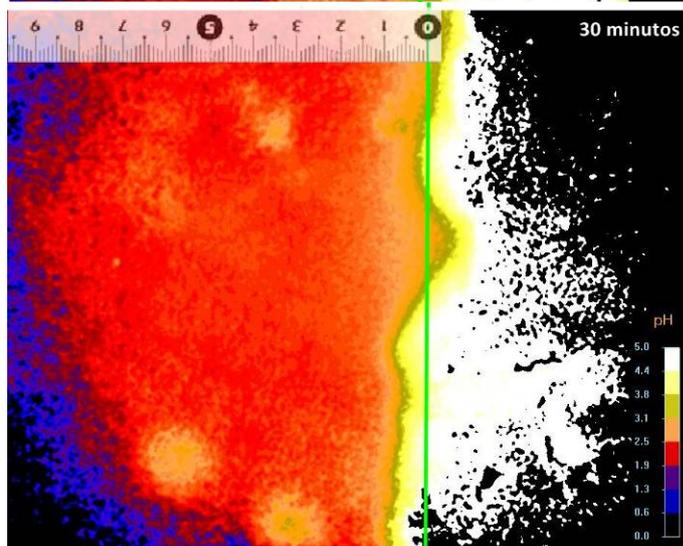
Figura 20: Escala de colores junto con los valores de pH correspondientes, obtenida mediante la calibración realizada en el programa VisiSens Analitical 2.

Las figuras 21 y 22 muestran la evolución del pH de la madera (izquierda de la línea verde) y el pH del agua destilada (derecha de la línea verde) dentro de la celda con la madera de roble francés y americano respectivamente.

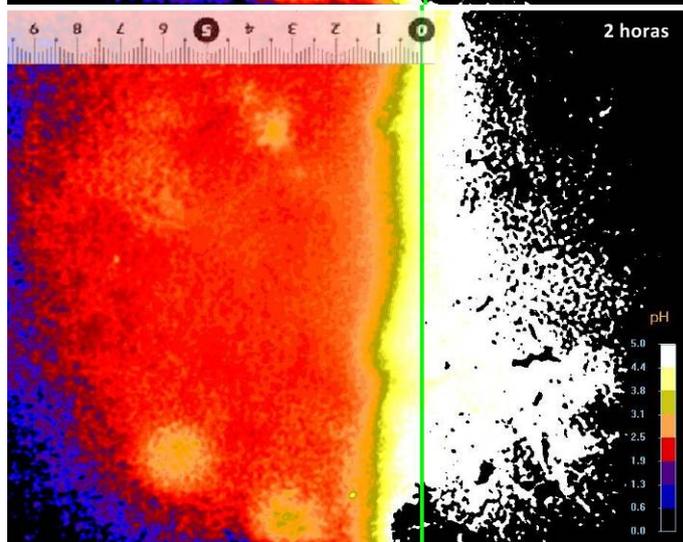


Medida del pH de la madera francesa.

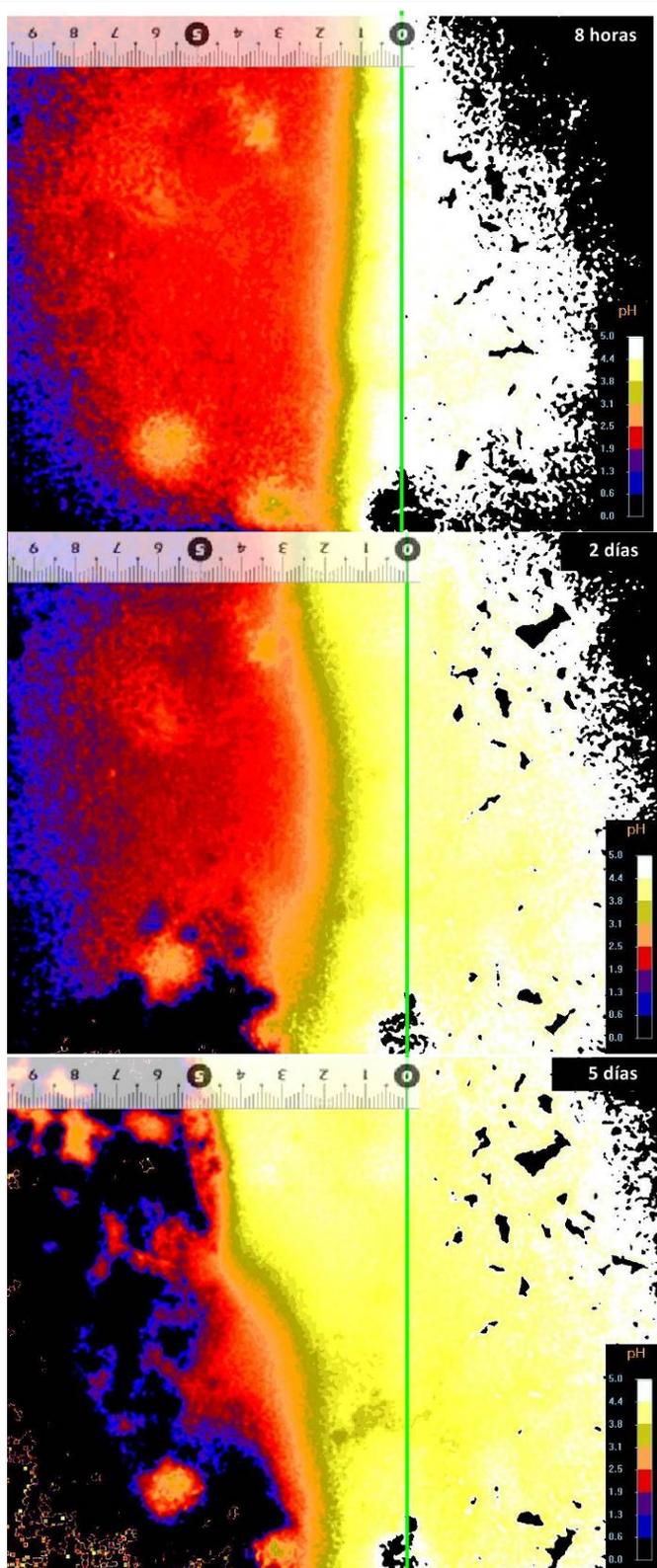
En el momento de llenado de la celda, el pH de la disolución es de 5,49. En la imagen se observa que el agua que está en contacto con la madera tiene unos colores naranjas, pH entre 2,5-3,1. El primer milimetro de madera también tiene colores naranjas, pero a partir de ese punto su pH es más bajo, predomina el color rojo (pH=1,9-2,5).



La disolución se introduce en la madera siguiendo el radio medular. El frente de humedad se va desplazando, a medida que la disolución entra en la madera su humedad aumenta y se produce la disolución de sustancias que forman la madera, por este motivo el pH del agua que está en contacto con la madera es de 3,8-4,4 y el del resto de la celda es de 5.



Después de 2 horas la disolución ha penetrado 0,5 mm de espesor de la madera, esa zona tiene un pH=4,4-5. En el frente de humedad el pH es más bajo (2,5), el resto de la madera no varía su pH. Comienzan a aparecer colores azulados, pH=0,6-1,3. El pH de la disolución tiene algunas zonas de color negro, está fuera de rango, eso quiere decir que es mayor de 5.

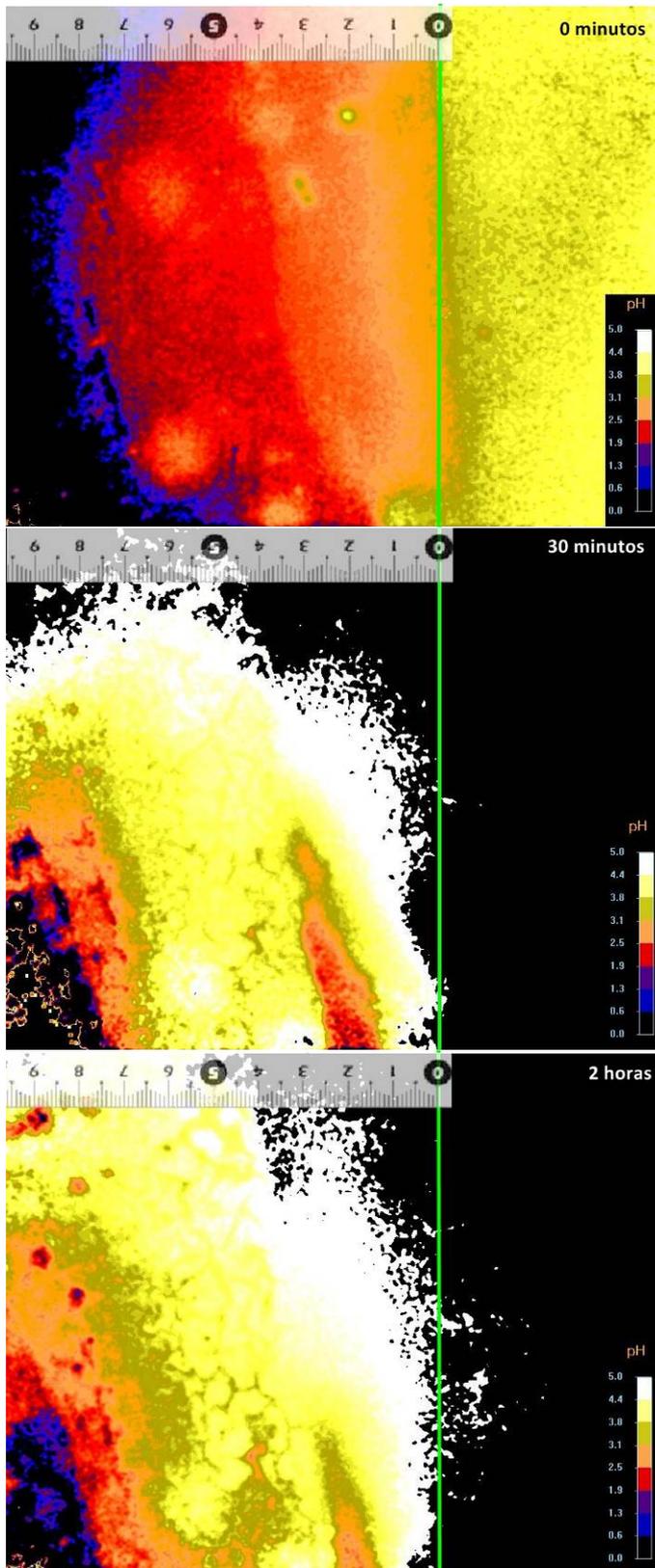


Transcurridas 8 horas el frente de humedad alcanza el primer milímetro. Al tratarse de roble frances el avance de la humedad sigue siempre el radio medular. El pH hasta 1 mm esta entre 3,8 y 4,4. A partir de ahí hasta el 1,5 mm el pH es de 2,5 a 3,1 y el resto de la madera tiene un pH de 1,3 a 2,5.

La disolución ha penetrado hasta los 3 mm de espesor dominado por colores amarillos, pH 3,8 a 4,4. El pH del frente de humedad tiene colores mas verdosos, pH=3,1. La madera despues del frente de humedad esta entre 2,5-3,1. En el resto de la madera se observa una gran diferencia con la imagen anterior, ya que esta tiene colores más rojizos (pH=1,9-2,5) y más azules (pH=0,6-1,3). Al disolver las sustancias de la madera su pH disminuye.

El frente de humedad alcanza los 5 mm, siguiendo el radio medular y por ello en la zona inferior el frente solo ha penetrado 2 mm. En la imagen se observa que no solo el pH de la madera ha cambiado, tambien el de la disolución, disminuyendo hasta valores de 3,8. El pH de los 5 mm de madera y el de la disolución es el mismo.

Figura 21: Evolución del pH en la madera de roble francés, dentro de la celda.



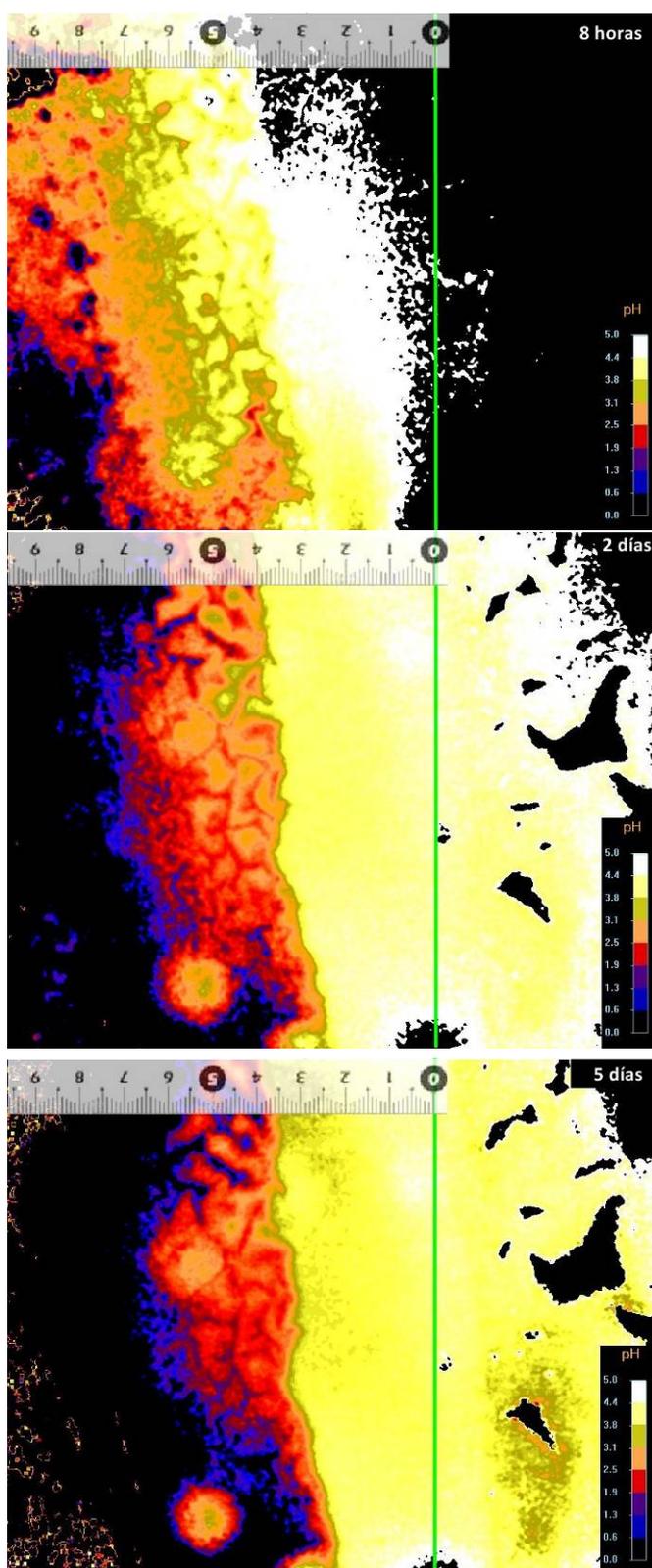
Medida del pH de la madera americana

El pH de los 2 primeros milímetros de madera tiene un valor entre 2,5-3,1 y a partir de ese punto el pH es más bajo, 1,3-2,5.

Transcurridos 30 minutos el pH de la madera cambia totalmente pasando de los tonos rojizos a los amarillos, es decir de pH 2,5 hasta pH 3,8. El agua a penetrado en la madera y es el pH del agua el que se observa..

El pH de la disolución tiene color negro, esta fuera de rango, eso quiere decir que es mayor de 5, pero era necesario reducir el rango de pH para observar con más claridad el cambio de pH en la madera.

El agua va disolviendo las sustancias que componen la madera, el pH se vuelve más ácido, de los tonos amarillentos va adquiriendo tonalidades más verdes entre los 2-5 mm de espesor, a partir de los 6 mm las tonalidades son más anaranjadas, pH= 2,5. Se observa que el avance de la disolución no sigue ningun radio medular como en el caso anterior, al no ser una madera hendida.



A las 8 horas el pH de la disolución sigue siendo mayor de 5. Se observa un notable cambio de pH en la madera. En las imágenes anteriores, predominaba el color amarillo, pH= 3,8-4,4. La disolución de las sustancias de la madera provoca que su pH disminuya hasta 2,5-3,1. Empiezan a aparecer tonos azulados.

A los dos días el frente de humedad alcanzado los 4 mm de espesor, por lo tanto el avance es mucho más rápido que en el roble francés, que en este momento su frente de humedad llega hasta los 2 mm, aprox. El pH es de 3,8. A partir de los 4 mm el pH de la madera es de 2,5-3,1. A diferencia con la imagen anterior, en esta se observa la aparición de tonos azulados en 5 mm de espesor que anteriormente se encontraban en los 6,5 mm. Por tanto observamos una disminución notable del pH de la madera según avanza la disolución a través de sus poros.

Se observa que el pH de la disolución también ha disminuido hasta un valor de 4,4. En la parte derecha de estas últimas imágenes, se observan prismas de color negro, que corresponden al craquelado del sensor.

Figura 22: Evolución del pH en la madera de roble americano, dentro de la celda. La línea verde separa la madera de roble (izquierda) y la disolución (derecha).

Establecimiento de una calibración de la humedad para los sensores de pH

Los resultados descritos nos indican que la gran relación entre la variación del pH de la madera (agua en el que se humecta) y su humedad puede ser empleada para medir la impregnación de la madera en contacto con un líquido. Por ello, en este trabajo se pretende poner a punto un sistema de medida no invasivo y no destructivo de medida de la humectación de la madera, a través de la medida de las modificaciones de su pH.

Una vez observada la evolución en el pH de la madera, se realiza una calibración del sistema para medir humedad empleando diferentes maderas con humedad conocida. Para realizar esta calibración se emplean maderas equilibradas a una humedad conocida establecida y estable de roble francés, a partir de la cual se podrá establecer la humedad real de cada pieza de madera en estudio. Para cada madera con humedad conocida se realizan cinco medidas ratiométricas y su promedio se empleará para establecer un punto de la recta de calibrado. Se ha realizado una recta de calibrado para la madera de roble francés con la medida de 6 maderas con distinta humedad. Se ha comprobado la humedad real de cada madera realizando el método de secado en estufa (UNE-EN 13183-1). La calibración para la madera americana no fue posible debido a la degradación de los sensores experimentales.

FT1	Humedad Ambiental (%)	EMC (%)	Ratio
1	9,6	2,44%	4,306
2	23,5	5,18%	3,188
3	33,0	6,73%	3,180
4	43,5	8,35%	
5	53,0	9,88%	2,866
6	68,0	12,82%	
7	75,5	14,78%	1,47
8	86,0	18,66%	
9	95,0	24,14%	0,856

Tabla 5: Contenido de humedad de equilibrio y el correspondiente ratio obtenido de la media de 5 imágenes ratiométricas.

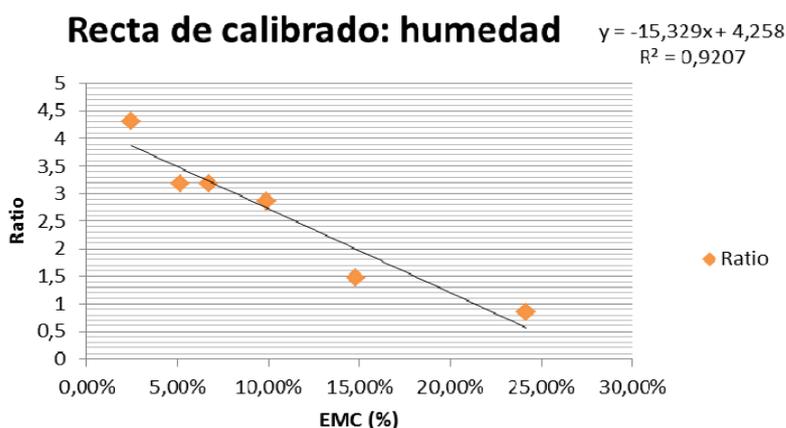


Figura 23: Recta de calibrado obtenida para realizar la calibración del sistema. Cada ratio corresponde a una humedad específica.

Resultados de la calibración. La figura 24 muestra los resultados de aplicar a una imagen capturada por la cámara (1) y la imagen ratiométrica una vez procesada mediante el software (2). Con los datos de la tabla 5 se elabora una recta de calibrado (3), después se aplica esta calibración a la imagen y se obtiene una escala de humedad (4).

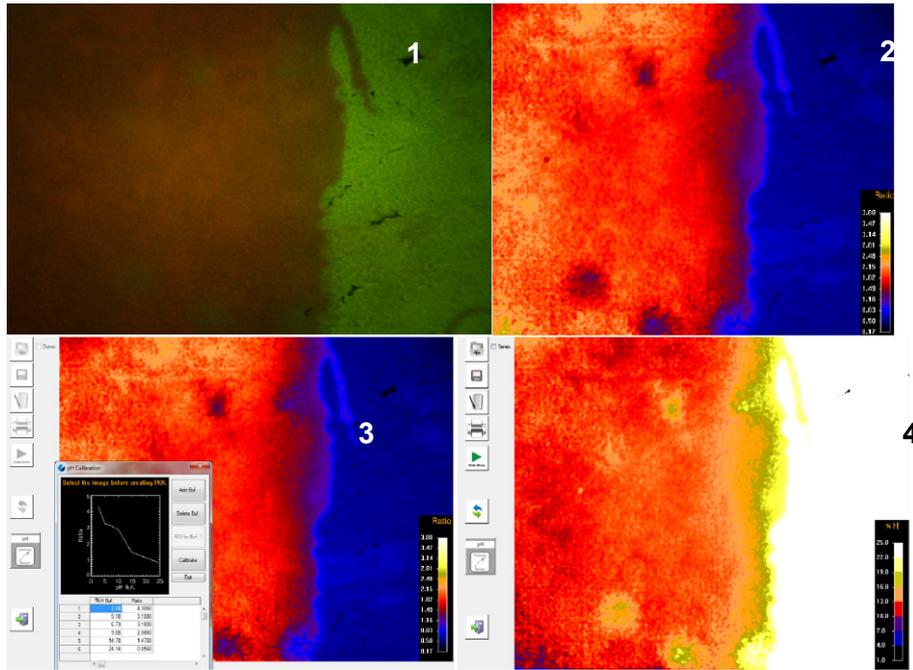


Figura 24: Evolución de la imagen desde que es capturada por la cámara hasta que se aplica la calibración de humedad.

La escala de humedad está comprendida entre 1-25% de humedad, aproximadamente hasta el punto de saturación de la fibra. La escala de pH corresponde a la figura 20, descrita anteriormente.

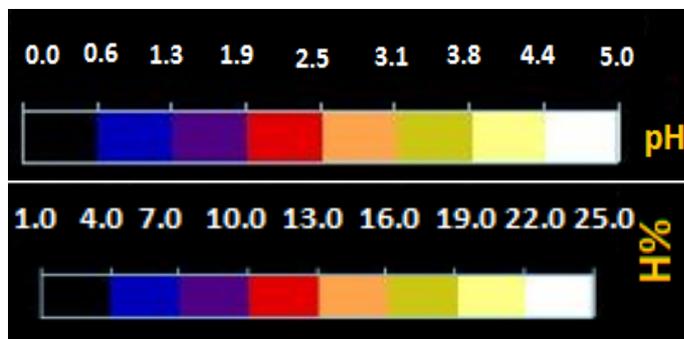
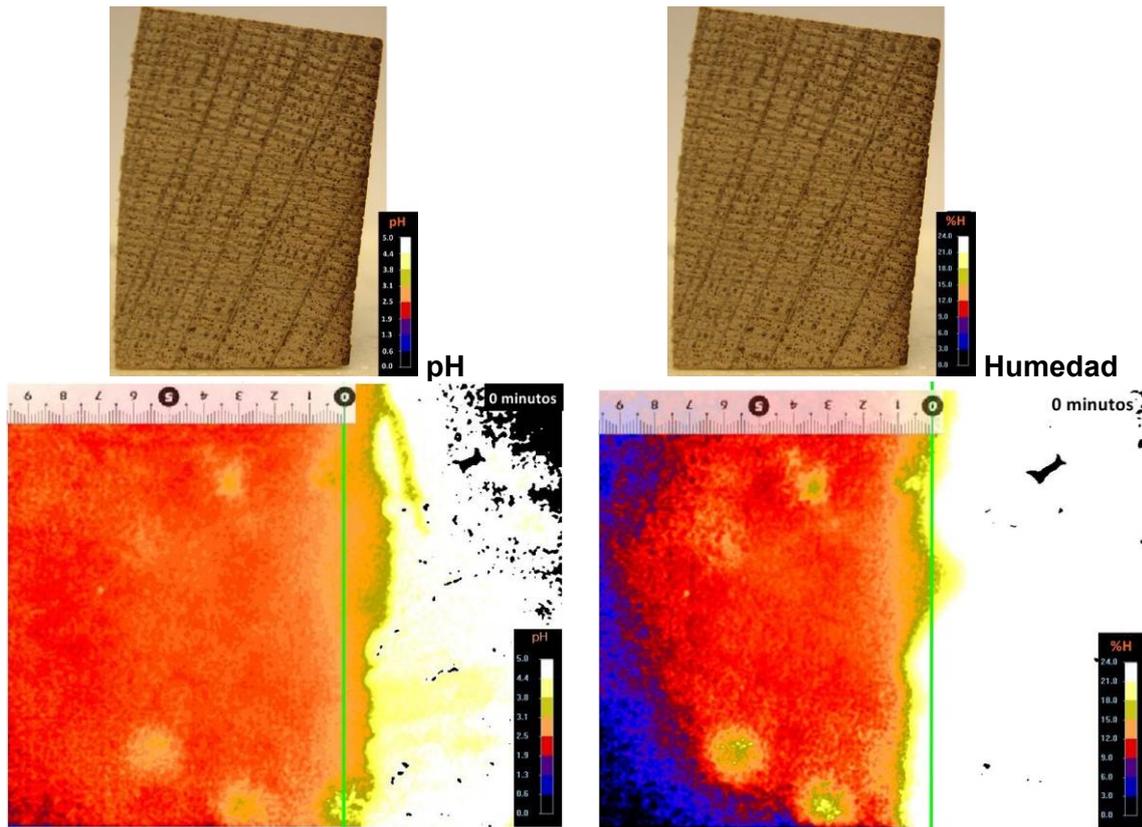
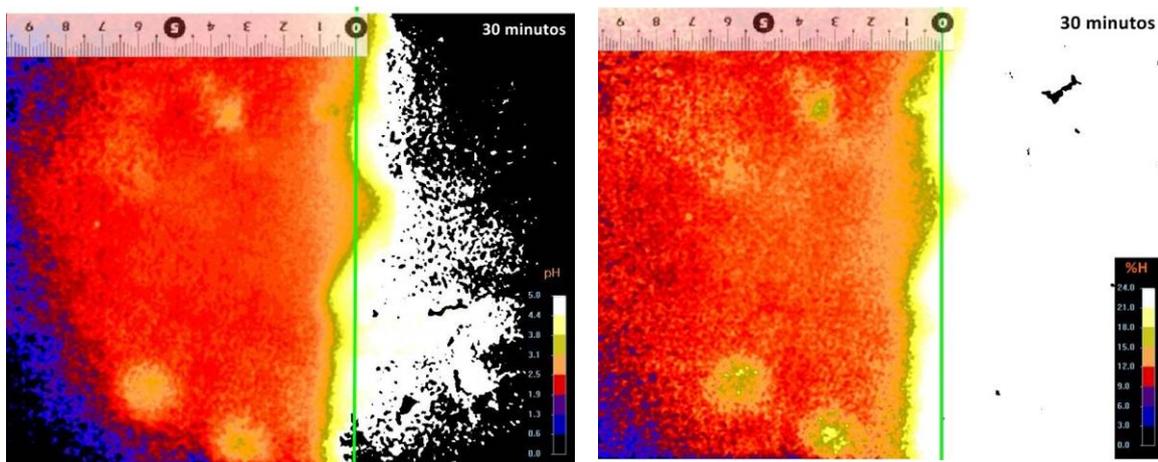


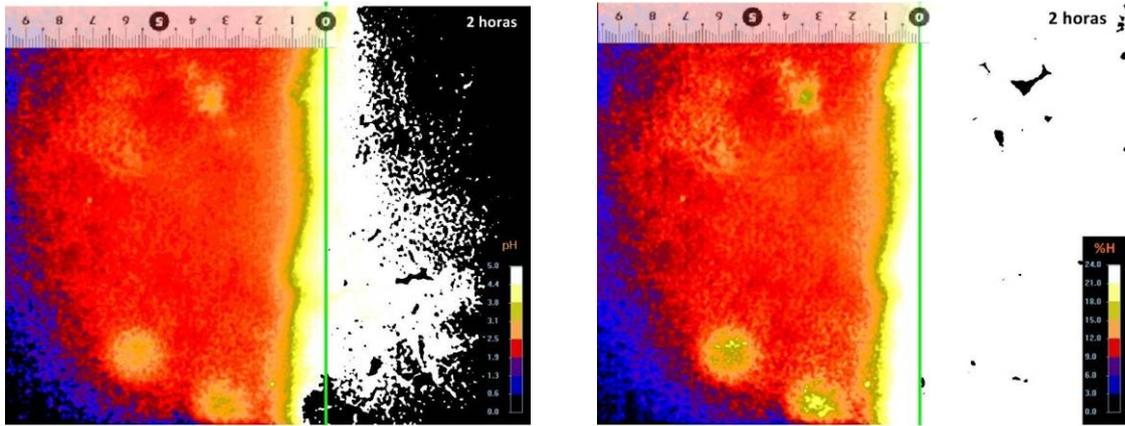
Figura 25: Escala de colores junto con el porcentaje de humedad y pH correspondiente, obtenida mediante la calibración realizada en el programa VisiSens Analítico 2.

Comparación entre la humedad y el pH de la madera francesa

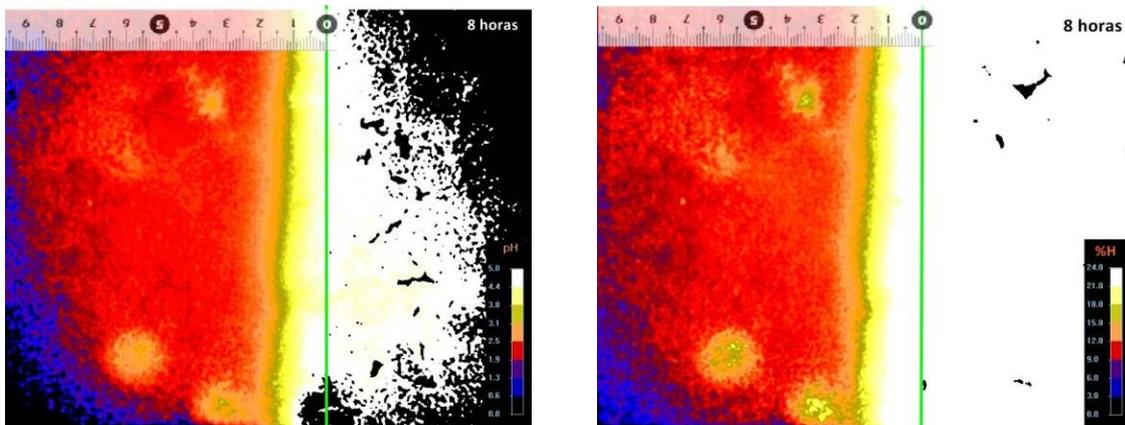


El pH inicial de la celda es 5,49. La humedad de la disolución es del 100%, pero al limitar la escala para observar claramente la humedad de la madera no se puede conocer el valor exacto. La humedad de la madera en el frente de humedad tiene color verdoso %H=15. En el primer milímetro la humedad es de 12%. El agua está penetrando por los poros de la madera y su pH el primer milímetro es de 2,5.

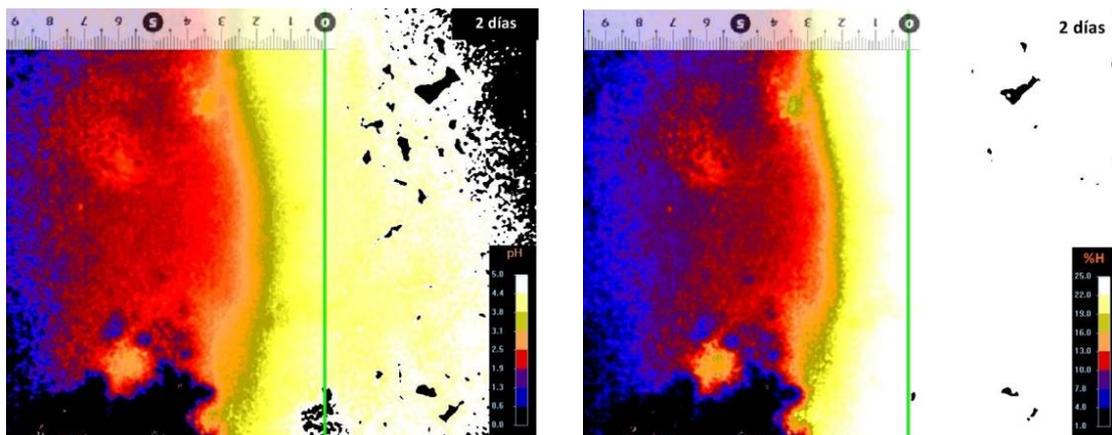




Se observa el frente de humedad ha avanzado 1 mm siguiendo el radio medular, al tratarse de roble francés, en el frente la humedad esta entre 15-18%.



A medida que el frente de humedad avanza el pH de la madera pasa de las tonalidades naranjas (pH=2,5) del principio a colores rojizos (pH=1,9). A los dos días el frente de humedad llega hasta los 2-3 mm, con una humedad entre 18-21% y un pH =4,4. Entre los 3 y 4 mm la humedad es de 9-12% con un pH 2,5-3,1.



A partir de los 5 mm de espesor predomina la coloración morada y azul, una humedad mucho más baja 3-6%. Después de 5 días (Figura 26) el frente de humedad ha alcanzado los 4-5 mm aproximadamente (%H= 21-24%). Cuando nos alejamos hacia el interior de la madera adquiere tonalidades rojizas (%H=12%) y empiezan a aparecer los tonos azulados (%H=4-7). El pH de la madera también empieza a adquirir tonos azules en los últimos milímetros (pH=0,6).

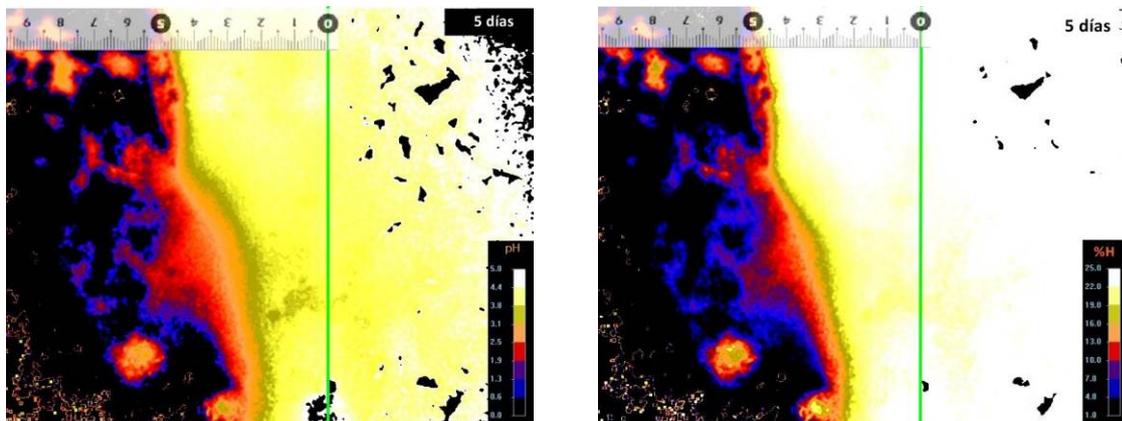


Figura 26: Evolución del pH y la humedad en el roble francés dentro de la celda. La línea verde separa la madera de roble (izquierda) y la disolución (derecha).

6. CONCLUSIONES

Se ha observado que a medida que la humedad de la madera aumenta debido a su contacto con el líquido en una de sus caras, el frente de agua libre avanza y disuelve las sustancias de la madera. Estas sustancias extraídas con carácter ácido provocan la disminución del pH, tanto de la madera como del líquido. En la madera francesa se observa que el avance de la humedad está muy influenciado por la geometría estructural de la madera y es paralelo al radio medular. El mayor avance de la humedad se produce en las primeras 8 horas, después aumenta más lentamente, encontrándose que tras 5 días el frente ha alcanzado un máximo de 5-6 mm. El sistema puesto a punto se comporta razonablemente bien, ya que las correlaciones entre el pH y el contenido en humedad de la madera son buenas. El aspecto más relevante es la capacidad del sistema para conocer el alcance del frente con un nivel de humedad, por encima de su punto de saturación de la fibra a partir del que empieza a haber agua libre dentro de la madera, de forma no destructiva.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allen L.H., *Pitch control in pulp mills, in Pitch Control, Wood Resin and Deresination*, E.L. Back and L.H. Allen (editors), TAPPI Press, Atlanta, Ch 11. (2000).
- Berndt H. *Acidity: A review of fundamental*. (Internet). Volumen 10, (1991). Disponible en: <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v10/bp10-01.html>.
- Bluhm E, Rosende R., Kauman W.G., *Determinación de la humedad de equilibrio de la madera en todas las zonas climáticas de Chile*, en "Actas de la reunión sobre productos forestales". Instituto Forestal. Santiago, Chile. Informe Técnico **21**: 136-143. (1965).
- Bogosanic M., Al Anbuky A., Grant W., Emms, Overview and comparison of microwave noncontact Wood measurement techniques. *J Wood Sci* **56**: 357-365. (2010).
- Brien V., Colby C., Nygaard M., Managing oxygen ingress at bottling. *The Australian and New Zealand Wine Industry Journal*, **24** (24-29), 24-27. (2009).
- Caillé S., Samson A., Wirth J., Diéval J.B., Vidal S., Cheyrier V., Sensory characteristics changes of red Grenache wines submitted to different oxygen exposures pre and post bottling. *Analytica Chimica Acta*, **660** (1-2), 35-42. (2010).
- Casieria C, Sennib L, Romagnolic M, Santamariad U, De Luca F, Determination of moisture fraction in Wood by mobile NMR device. *Journal of Magnetic Resonance* **171**: 364-372. (2004).
- Chatonnet P., Vivas N., The notion of grain in cooperage. *J Sci Tech Tonnellerie*, **1**: 33-49. (1995).
- Comité Técnico AEN/CTN 56 Madera y Corcho: Contenido de humedad de una pieza de madera aserrada. Parte 1: Determinación por el método de secado en estufa. Norma UNE-EN 13183-1. AENOR. (2002).
- Comité Técnico AEN/CTN 56 Madera y Corcho: Contenido de humedad de una pieza de madera aserrada. Parte 2: Estimación por el método de la resistencia eléctrica. Norma UNE-EN 13183-2. AENOR. (2002).
- Comité Técnico AEN/CTN 56 Madera y Corcho. *Madera aserrada y madera en rollo. Terminología. Parte 1: Términos generales comunes a la madera aserrada y a la madera en rollo*. Norma UNE-EN 844-1:1996 AENOR. (2012).
- Fernández L., Casado M., Pando V., *Caracterización físico- química de la madera de especies del género "Quercus" para su aplicación enológica*. Trabajo fin de carrera. Escuela de Ingenierías Agrarias. Universidad de Valladolid – Campus de Palencia. 315 pp. (2005).
- Fernández Duque B, *Determinación del frente de humedad de agua y alcohol en la madera para la fabricación de duelas de barricas de vino*. Máster en Ingeniería de Montes. ETS Ingenierías Agrarias. Universidad de Valladolid- Campus de Palencia. 291 pp. (2013).
- Fernández-Golfín J.I., Cadahía E., *Características físicas y químicas de la madera de roble en la fabricación de barricas*. En: La barrica como factor de calidad en la crianza de los vinos tintos. Ed. Gobierno de La Rioja. Congresos y Jornadas **3**: 13-66. (1999).
- Fernández B., Cadahía E., Tratamiento de la madera de roble para tonelería. *Revista Enología* **4**: 21-18. (2007).
- Feuillat F., Huber F., Keller R., La porosité du bois de chêne (*Quercus robur* L.; *Quercus petraea* L.) utilisé en tonnellerie. Relation avec la variabilité de quelques caractéristiques physiques et anatomiques du bois. *Revue française d'œnologie*, **142**: 5-19. (1993).
- Feuillat F., Perrin J.R., Keller R., Simulation expérimentale de "L'interface tonneau": mesure des cinétiques d'imprégnation du liquid dans le bois et d'évaporation de surface. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, Vol 28 n°3: 227-245. (1994).
- Fojutowski A., Wróblewska H., Komorowicz M., Kropacz A., Noskowiak A., Pomian I., Changes in the properties of English oak wood (*Quercus robur* L) as a result of remaining submerged in Baltic Sea waters for two years. *International Biodeterioration & Biodegradation* **86**: 122-128. (2014).
- González D & Acuña L., *Estudio de la permeabilidad en madera de 4 especies: Fraxinus excelsior, Prunus avium, Castanea sativa y Robinia pseudoacacia*. Trabajo fin de carrera. Escuela de Ingenierías Agrarias. Universidad de Valladolid – Campus de Palencia. 252 pp. (2011).
- Guía MetAS. *Humedad en madera, contenido de humedad de equilibrio (EMC)*. Silvia Medrano, 2003.
- Hidalgo J., *Tratado de Enología*. Ediciones Mundi-Prensa: Madrid, 2003.

- Hidalgo J., *Tratado de enología*. Tomo I y II. Ed. Mundi Prensa. 1823 pp. Madrid 2011.
- Joseph W., Brewer A., Hendricson R., Sarikaya A., Ladisch M.R., Continuous pH monitoring during pretreatment of yellow poplar wood sawdust by pressure cooking in water. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. Vol. 70-72. (1998).
- Keller R., Les chênes dans le monde. Les chênes de tonnellerie en France: *Quercus petraea* et *Quercus robur*. *J Int. Sci. Vigne Vin*: "Les bois et la qualité des vins et de eaus-de-vie", n° especial, 7-28. (1992).
- Kollmann F., *Technologie des holzes und der holzwerkstoffe*. München 1951. (Tecnología de la madera y sus aplicaciones). Instituto Forestal de investigaciones y experiencias y servicio de la madera. Madrid. (1959).
- Larsen M., Borisov S.M., Grunwald B., Klimant I., Glud R.N., A simple and inexpensive high resolution color ratiometric planar optode imaging approach: application to oxygen and pH sensing. *Limnol Oceanogr* **9**:348-360 (2011).
- Laurie A., Hernández-Orte P., Lapeña A. C., Escudero A., Astrain J., Baron C., Pardo I., Polo L., Ferrer S., Cacho J., Ferreira V., Effect of micro-oxygenation on the evolution of aromatic compounds in wines: Malolactic fermentation and ageing in wood. *LWT - Food Science and Technology*, **42** (1), 391-401. (2009)
- Lea D.W., Wong P.Y., Eade B.D., Determinación del pH de madera con los indicadores, *Pulp Can Papel*, **70 (18)**: 80-85. (1969).
- Ludwig N., Redaelli V., Rosina E., Augelli F., Moisture detection in wood and plaster by IR thermography. *Infrared Physics & Technology* **46**: 161-166. (2004).
- Lundgren N., Hagman O., Johansson J., Predicting moisture content and density distribution of Scots pine by microwave scanning of sawn timber II: evaluation of models generated on pixel level. *J Wood Sci* **52**:39-43. (2006).
- Mansur A, *Analysis of Calcutta bamboo for structural composite materials*, Cap 5: pH and Wettability of Calcutta Bamboo. Digital library and archives. (2000). Disponible en: <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-08212000-10440027/>.
- Martínez J., *Incidencia del origen del roble en la crianza de los vinos de Rioja*. Investigación, 4, 9-123. Ed. Gobierno de La Rioja. Logroño. (2006).
- Mayer I. y Koch G., Element content and pH value in American black cherry (*Prunus serotina*) with regard to colour changes during heartwood formation and hot water treatment. *Wood Sci Technol*: **41**: 237-547. (2007).
- McMillen J.M. Drying stresses in red oak. *Forest Prod. J.* **5(1)**:71-76. (1955).
- Medina Gallego G. *Pavimentos de madera. Manual de instalación*. Ed: Antonio Madrid Vicente. Madrid. (2005).
- Mosedale J.R., Ford A., Variación del sabor y extractos de madera de roble europeo de dos bosques franceses. *Revista de la Ciencia de la Alimentación y la Agricultura* Tema 3, volumen 70. Páginas 273-287. (1996).
- Moutounet M., Puech J.L., Keller R., Feuillat F., Les caractéristiques du bois de chêne en relation avec son utilisation en oenologie. Les phénomènes de duramisation et ses conséquences. *Revue française d'œnologie*, **174**: 12-17. (1999).
- Nevares I., Del Alamo M., Cárcel L.M., Crespo R., Martín C., Gallego L., Measure the Dissolved Oxygen Consumed by Red Wines in Aging Tanks. *Food and Bioprocess Technology*, **2** (328-336), 9. (2009).
- Nevares I., del Álamo M., Cárcel L.M., Martín C., Gallego L., Crespo R., In *La Microoxigenación Flotante En El Envejecimiento De Vinos Tintos En Depósito*, XI Congreso Latino Americano de Viticultura y Enología., Mendoza (Argentina). (2007).
- Pérez-Peña N., Valenzuela L., Díaz-vaz J.E., Ananías R.A., Predicción del contenido de humedad de equilibrio de la madera en función del peso específico de la pared celular y variables ambientales. *Maderas. Ciencia y tecnología* **13(3)**:253-266. (2011).
- Pérez-Prieto, L.J.A; Martínez-Cutillas, A.B.; López-Roca, J.M.A.; Pardo Mínguez, F.C.; Gómez-Plaza, E.A. *Evolución del color del vino durante la crianza de barricas de roble*. *Enólogos*, **26**: 40-45. 2003d.
- Puech J.L., Feuillat F., Mosedale J.R., The tannin of oak heartwood: structure, properties and their influence on wine flavor. *Am. J. Enol. Vitic*, **50(4)**: 469-477. (1999).

- Ramsden J.J., Biosensor are critically assessed and compared, based on the belief that a comprehensive understanding of their possibilities—and limitations—is needed for their successful exploitation. *Journal of molecular recognition*, Vol. 10, 109–120 (1997).
- Rosende R., Contenido de humedad de equilibrio de algunas maderas chilenas. Actas de la reunión sobre investigación en productos forestales. Instituto Forestal Santiago, Chile. *Informe Técnico* **36**:135-144. (1969).
- Rowell, R.M., *Moisture Properties*. USDA, Forest Service, Forest Products Laboratory and Biological Systems Engineering Department, University of Wisconsin, Madison, WI. (2005).
- Ruiz de Adana M., *Aplicación de la dinámica de fluidos computacional al control de las mermas de vino en naves de crianza climatizadas*. Tesis Doctoral. Universidad de la Rioja. 243 pp. (2004).
- Sithole B., *Nuevo método de medición del pH de chips de madera*. Disponible en: <file:///H:/TFG/revisiones/Nuevo%20m%C3%A9todo%20para%20medir.htm>. Nueva Zelanda (2005).
- Ungerbock B., Charwat V., Ertl P., Mayr T., Microfluidic oxygen imaging using integrated optical sensor layers and a color camera. *Lab on a Chip* **13**:1593-1601 (2013).
- Vivas N.; Hueso Oñate J. A., *Manual de tonelería: destinado a usuarios de toneles*. Ediciones Mundi-Prensa: Madrid. (2005).
- Vivas N., *Recherches sur la qualité du chêne Français de tonnellerie (Q. petraea. Liebl., Q. robur L.) et sur les mécanismes. d'oxydoréductions des vins rouges au cours de leur élevage en barriques*. Thèse Université Bordeaux II, 2 tomes. 250 págs. (1997).
- Wanzhao Li., Van den Bulcke J., De Windt I., Van Loo D., Dierick M., Brabant L., Van Acker J., Combining electrical resistance and 3-D X-ray computed tomography for moisture distribution measurements in wood products exposed in dynamic moisture conditions. *Building and Environment* **67**: 250-259. (2013).
- Zhiyong C., A new method of determining moisture gradient in Wood. *Forest prod. J.* **58(7/8)**: 41-45. (2008).