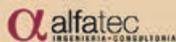


Patrocinadores:



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

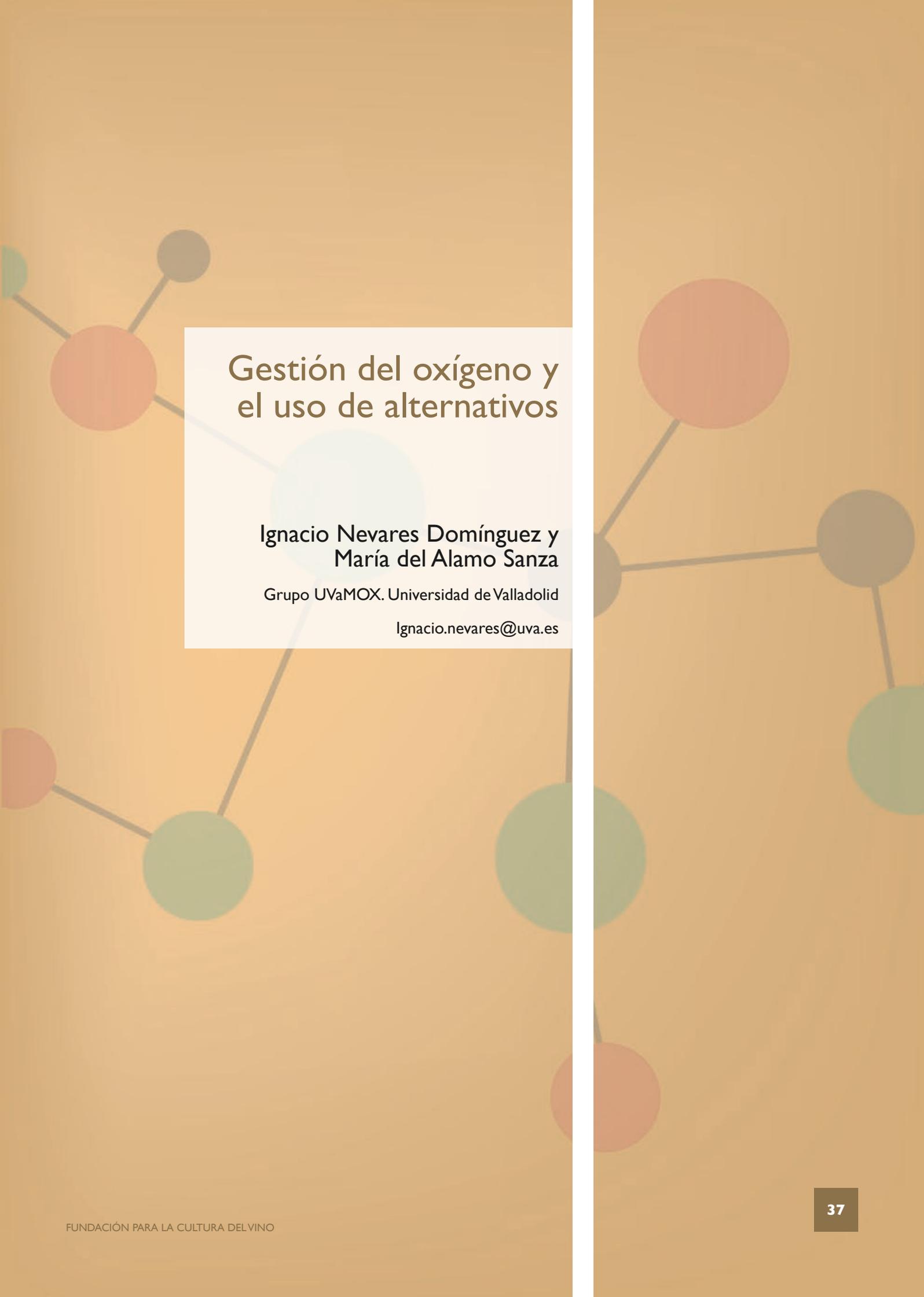
Madrid 2018

COORDINACIÓN

Salvador Manjón y María Gasca

DISEÑO Y MAQUETACIÓN

Magic Circus



Gestión del oxígeno y el uso de alternativos

Ignacio Nevares Domínguez y
María del Alamo Sanza

Grupo UVaMOX. Universidad de Valladolid

Ignacio.nevares@uva.es

I. INTRODUCCIÓN

El uso de barricas de roble para la crianza de vinos finos es una práctica común desde hace muchos años, ya que mejora la calidad de los vinos tintos aportando unas características deseadas por el consumidor. La influencia que tiene el uso de barricas en la crianza del vino es bien conocida, actuando la barrica como un contenedor interactivo con el vino, no sólo porque la madera de roble libera compuestos que interactúan con el vino, sino también porque las barricas permiten una leve micro-oxigenación durante el proceso, lo que es un aspecto clave para obtener los resultados deseados. Por lo tanto, el oxígeno, así como la transferencia de compuestos de madera en el vino, son los factores que hacen de la barrica de roble un envase tan popular y exitoso para el almacenamiento y envejecimiento del vino. A pesar de estas características, la renovación de estas barricas es muy costosa por lo que se están desarrollando otras opciones como recipientes alternativos basados en nuevos materiales o la recuperación de materiales descartados que, con la mejora de su tecnología de fabricación, se están convirtiendo en verdaderas alternativas para el envejecimiento de vinos finos y licores.

2. LA MADERA EN LOS SISTEMAS ALTERNATIVOS A LAS BARRICAS

El envejecimiento de vinos con sistemas alternativos consiste en la adición de madera al vino para que adquiera ciertas propiedades que recuerden al vino envejecido en barrica. Habitualmente se emplean trozos de madera de diferentes tipos (origen de madera, tamaño, tostado...) junto a sistemas que dosifican pequeñas cantidades de oxígeno simulando así el proceso de envejecimiento en barricas. Los estudios sobre el empleo de estos productos para el envejecimiento de vinos comenzaron con Singleton [1,2] y posteriormente diferentes autores han evaluado los efectos en los vinos de la adición de estos productos, en especial de las astillas (chips.)

2.1. Regulación del uso de productos alternativos a las barricas

El inicio del empleo de productos alternativos a las barricas se produjo entre 1960 y 1970 en las bodegas de Estados Unidos, posteriormente su uso se ha extendido especialmente en Australia, Chile y Argentina. En Europa hasta 2006 no se podían emplear productos alternativos, permitiéndose solo algunas prácticas experimentales (CEE 822/87). El reglamento CEE 1507/2006 del 11 de octubre de 2006, modifica los anteriores reglamentos regulando la utilización de trozos de madera de roble para la elaboración de vinos, la designación y la presentación de los vinos sometidos a ese tratamiento (CEE). Establece que los trozos de madera deben provenir exclusivamente de las especies de *Quercus*, sin tostar o con tostado

ligero, medio o fuerte sin sufrir combustión. Tampoco está permitido someterles a ningún tratamiento químico, enzimático o físico aparte del tostado, ni añadirles ningún producto para aumentar su poder aromatizante natural o los compuestos fenólicos extraíbles, además no deben liberar sustancias en concentraciones que puedan acarrear riesgos para la salud. Las dimensiones de los trozos de madera deben ser tales que al menos el 95% de ellas en peso sean retenidas por un tamiz con malla de 2 mm. En el etiquetado de estos productos debe figurar el origen de la especie(s) botánica(s) de roble, la intensidad de tostado si procede, las condiciones de conservación y consignas de seguridad. Respecto a la legislación vigente, cada país presenta una situación legal diferente regulada por su propia normativa. Así, en algunos países el uso no está regulado y en otros se emplean siguiendo la legislación europea al no estar expresamente prohibidos, como en Italia o Francia o España, donde únicamente la DOC Rioja ha prohibido su empleo. En otros países como Australia, EEUU, América del Sur o Sudáfrica se emplean habitualmente productos alternativos a las barricas para el tratamiento y envejecimiento de vinos, por lo que de acuerdo a su normativa su uso no tiene restricciones.

2.2. Tipos de productos alternativos a las barricas.

El mercado ofrece diferentes tipos de fragmentos de roble [3] que se emplean en todas las regiones vitivinícolas del mundo (Figura 1). Estos productos se fabrican con madera de roble de diferentes orígenes elegida por los fabricantes en función del tipo de producto final. Habitualmente se emplean restos procedentes de la madera no utilizada para la fabricación de las duelas de barricas por no alcanzar las características necesarias (longitud, grosor) o también de duelas en las que se ha encontrado algún defecto tras su cepillado. Posteriormente la madera para la fabricación de alternativos sufre un proceso de secado y tostado de acuerdo al producto final a fabricar.

Los trozos más pequeños se introducen en los depósitos en bolsas tipo infusión de un material de uso alimentario y son el granulado, las astillas, los bloques o dados., sus medidas varían en función del fabricante. El granulado de roble incluye a pequeños trozos de madera de roble con un tamaño inferior a 2 mm, las astillas o chips son trozos de madera con un tamaño irregular próximo a 1 cm y con un aspecto astilloso, mientras que con tamaño más regular encontramos los dados ($1 \times 1 \text{ cm}^2$), dominós $2 \times 4 \text{ cm}^2$ o los bloques de $4 \times 4 \text{ cm}^2$ fabricados desde piezas más grandes que son cortadas antes o después de su tostado de acuerdo a las dimensiones finales deseadas.

Las piezas más grandes se introducen y se fijan directamente en las paredes del depósito mediante una estructura de acero inoxidable. Estas piezas son las llamadas duelas, tablas o tablones (staves) y su tamaño y tostado varían de acuerdo a las características deseadas (Figura 2).

El secado se suele realizar siguiendo las pautas del secado de la madera para barricas, secado natural o secado artificial en hornos. En el caso del secado natural se realiza a la intemperie para que la acción de la lluvia y del sol cure la madera almacenada en forma de fardos (Figura 3). Posteriormente se procede al tostado de la madera de acuerdo al tipo de producto final, que se puede realizar en la pieza final o en la madera antes de cortar la pieza final [4] lo que determinará las características de los vinos envejecidos [5–8].



Figura 1. Productos alternativos: polvo (A), granulado (B), astillas (C), dados (D), dominós (E), bloques (F).

2.3. La auto micro-oxigenación de la madera de los alternativos

Respecto a la dosis de oxígeno que se aplica a los vinos envejecidos con alternativos, es importante indicar que la propia madera contiene aire con un 21% de oxígeno que se transferirá al vino en los primeros momentos de contacto con el vino.

El aire atrapado en la porosidad de la madera de estos productos se liberará rápidamente al principio del contacto con vino, incrementando de forma considerable la TTO (tasa de transferencia de oxígeno) del conjunto depósito-alternativos al vino. Se puede calcular la porosidad (ecuación 1) o la fracción del volumen vacío de la madera (v_a) según Siau [9], considerando que el volumen específico de la madera es $0,667 \text{ cm}^3/\text{g}$, y si conocemos la densidad específica de la madera en g/cm^3 (G) y su humedad M (%):

$$v_a = 1 - G(0,667 + 0,01M) \quad (\text{EC 1})$$

El 21% de la porosidad será el contenido en oxígeno de la madera incorporada al depósito y dependerá de la densidad del roble y su contenido en humedad. Así, por ejemplo una madera de *Q. petraea* con un 12% de humedad y una densidad específica de $0,71 \text{ g}/\text{cm}^3$ (ecuación 2):

$$v_a = 1 - 0,71(0,667 + 0,01 \cdot 0,12) = 0,52 \quad (\text{EC 2})$$

Es decir, el 52% del volumen de dicha madera está hueco lleno de aire que tiene el 20,95% de oxígeno, lo cual permite determinar los mL de oxígeno adicionados por volumen de madera si toda ella se inundase con vino.

Según las aproximaciones de Piracci [10] la cantidad de oxígeno será diferente según el producto alternativo empleado. De acuerdo a sus mediciones cada 100 mg de astillas nuevas dosificarían 13 mg de oxígeno frente a los 9 mg que transmitirían al vino 100 mg de tablas nuevas, cantidad que disminuiría con el primer uso a 3,5 mg y a 0,3 tras el segundo uso.

Es importante tener en cuenta esta adición suplementaria de oxígeno por parte de la madera a la hora de gestionar la adición de oxígeno al vino. El control de la dosis de oxígeno implica la medida del oxígeno disuelto en el vino, práctica que debe realizarse adecuadamente eligiendo un punto dentro del depósito que sea representativo de todo el volumen de vino [11] y un sistema de medida adecuado, que permita conocer los niveles más bajos de oxígeno disuelto presentes en el vino [12–14].

En un estudio anterior [15] se demostró que cuando se simula el envejecimiento de vinos en barricas con productos alternativos y micro-oxigenación, cada tipo de madera requiere una dosificación diferente para mantener en el vino los niveles de oxígeno disuelto semejantes a los presentes en los vinos envejecidos en barricas (20 ppb). El estudio se realizó empleando astillas y tablas de diferentes maderas en una dosis que reproduzca las condiciones de superficie de madera / volumen de vino en barrica (Tabla 1). Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que cuando se envejece con trozos de madera más grandes (tablas) el vino consume más oxígeno que cuando se trata con astillas (Tabla 1) y que el vino tratado con roble francés (*Q. petraea*) consume más oxígeno que cuando lo hace con roble americano (*Q.*



Figura 2. Duelas o tablas con diferentes tostados.



Figura 3. Vista de un parque de secado natural de madera para fabricación de alternativos.

alba) o roble español (*Q. pyrenaica*). Por lo tanto, la dosis de oxígeno necesaria para mantener en 20 ppb el nivel de oxígeno disuelto en un vino tinto será de 2,13 mL/L.mes con el empleo de astillas de roble francés, 1,23 mL/L.mes con astillas de roble americano, 0,5 mL/L.mes con astillas de roble español mientras que si se usan tablas será necesario dosificar 3,3 mL/L.mes si son de roble francés, 2,45 mL/L.mes de roble americano y 1,34 mL/L.mes si se emplean tablas de roble español. Es decir, que cuando se emplean tablas la dosis de oxígeno que debe ser superior a cuando se emplean astillas.

Tabla 1. Dosificación de madera y de oxígeno al vino tinto tratado con diferentes productos alternativos.

Tamaño trozo de madera	Español (<i>Q. pyrenaica</i>)				Americano (<i>Q. alba</i>)				Francés (<i>Q. petraea</i>)			
	astillas		tablas		astillas		tablas		astillas		tablas	
	media	DS	media	DS	media	DS	media	DS	media	DS	media	DS
Dosis madera g/L	6,5	0,01	25	0,01	6	0,01	22	0,01	5	0,01	23	0,01
Dosis MOX mL/L	2,37	0,83	6,37	0,2	5,87	1,48	11,7	2,73	10,14	8,07	15,7	1
Dosis MOX mL/L.mes	0,37	0,13	0,99	0	0,91	0,23	1,82	0,42	1,04	0,5	2,44	0,2
O ₂ total mg/L	6,7	1,12	12,1	0,2	11,4	2	19,3	3,68	17,19	10,9	24,7	1,3
Dosis MOX mg/L	3,2	1,12	8,61	0,2	7,93	2	15,8	3,68	13,69	10,9	21,2	1,3
Dosis MOX mg/L.mes	0,5	0,17	1,34	0	1,23	0,31	2,45	0,57	2,13	1,69	3,3	0,2
Ratio dosis tablas/astillas	2,69				1,99				1,55			

O₂ total incluye MOX+O₂ otros aportes estimados. Media y Desviación Standard (SD)

3. EL OXÍGENO

En este texto ha quedado clara la importancia del oxígeno durante los procesos de envejecimiento del vino. Así pues, es necesario que los sistemas alternativos a la barrica dispongan de la capacidad de suministrar oxígeno al vino en las cantidades necesarias para reproducir en lo posible el proceso de la barrica. Habitualmente se denomina micro-oxigenación (MOX o microOx.) y se dosifica oxígeno en cantidades expresadas en mg/L o mL/L por mes (macro por día y nano por año), basándose en las tasas de transferencia de oxígeno (TTO) de las barricas.

El desarrollo de la tecnología para la dosificación de oxígeno al vino apareció como resultado de la investigación que el viticultor francés Patrick Ducournau hizo a principios de 1990. Estos estudios estaban centrados en los vinos de alta tannicidad producidos con la variedad Tannat en la región Madiran del suroeste de Francia con el objetivo inicial de integrar los taninos de los vinos tintos. El desarrollo de la herramienta necesaria para dosificar el oxígeno en pequeñas cantidades de una forma continuada (eso afirman los fabricantes) ha permitido su aplicación como complemento imprescindible al uso de "alternativos" a la barrica. Ya que es imprescindible para reproducir el comportamiento de la barrica tanto desde el punto de vista de aporte de los compuestos de la madera como de su integración con el vino gracias a fenómenos en los que interviene el oxígeno.

Los sistemas de adición de oxígeno se pueden clasificar en activos y en pasivos

3.1. Sistemas de micro-oxigenación activos

Denominamos así a los sistemas que inyectan cantidades controladas de oxígeno a presión controlada (Figura 4). El desarrollo del primer sistema fue patentado en 1993 [16,17]. Está formado por dos cámaras, la primera es una cámara de dosificación en la que el volumen de oxígeno es ajustable y se alimenta de una botella de oxígeno con su correspondiente regulador de presión. Esta cámara se compone de un tubo flexible cerrado en su extremo y sobre el cual está montada una pinza móvil cuya posición determina la capacidad de la cámara. El llenado de la cámara de dosificación y su expansión se lleva a cabo mediante la apertura y el cierre de dos electroválvulas, una antes y otra después de la cámara de dosificación, controladas por un programador. La segunda tiene una capacidad de un litro llamado “cámara de expansión” que transfiere el oxígeno al difusor de cerámica con un punto de burbuja de 300 hPa. El número de secuencias de inyección es ajustable por el programador y determina la cantidad de oxígeno inyectado en cm^3 de gas por litro de vino y por mes. El volumen de gas inyectado está en función de la diferencia de presión entre los dos compartimentos. Un sistema une la cámara de expansión a la línea de suministro de oxígeno y condiciona la presión de entrada a la presión de salida para mantener constante la diferencia de presión entre las dos cámaras, lo que garantiza un flujo estable. La inyección secuencial desde la cámara de dosificación de altas dosis hace que los pulsos de las válvulas sean muy seguidos y puede aparecer el flujo continuo mientras se mantiene la presión dentro del circuito [16,18].

Los requerimientos necesarios de la MOX residen en la necesidad de que todo el oxígeno dosificado sea disuelto en el vino antes de llegar a la superficie y en el control de factores físicos tales como la temperatura del vino, la posición del difusor, el tamaño de las burbujas y la presencia de otros gases presentes en el vino (CO_2) que pueden influir en que la distribución del oxígeno dosificado no se pueda suponer uniforme o igual para todos los vinos [19,20].

Es fundamental controlar la temperatura antes de llevar a cabo un tratamiento de micro-oxigenación, pues es un factor clave. El rango de trabajo ideal es de 15 a 20°C, con temperatura mínima de 12-13°C y máxima de 24°C [21]. A baja temperatura la solubilidad del oxígeno es mayor; el consumo se ralentiza y existe el riesgo de que se produzca una acumulación de oxígeno disuelto en el vino, si posteriormente se produce un aumento de la temperatura el oxígeno se consumiría rápidamente dando lugar a posibles oxidaciones. Por el contrario, a altas temperaturas del vino la solubilidad del oxígeno es menor y su disolución es más lenta que el consumo del oxígeno por el vino, en este caso las reacciones son extremadamente rápidas y pueden conducir de nuevo a la oxidación. La temperatura también tiene importancia en el mecanismo de dosificación como se puso de manifiesto en los experimentos iniciales llevados a cabo con este primer dispositivo [22]. Si se considera la ley de los gases ideales y considerando la temperatura ideal de trabajo de 15°C (288,15 K) se puede calcular cómo afecta la variación de la temperatura de trabajo con respecto a 15°C (ΔT) en la dosificación (ecuación 3). Si baja la temperatura se producirá un exceso de dosis y si trabajamos a temperaturas superiores la dosis será menor; aunque los autores comprobaron que el efecto real es menor a altas temperaturas debido al efecto refrigeración que produce la expansión del oxígeno en la cámara dosificadora y por la dilatación del tubo que hace de cámara dosificadora.

$$\frac{\Delta T}{288,15 \text{ K}} \cdot 100 = \% \text{ variación de la dosis} \quad (\text{EC 3})$$

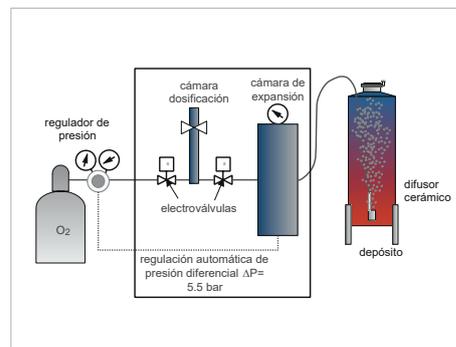


Figura 4. Esquema de un micro-oxigenador volumétrico.

Existen en el mercado otros sistemas de MOX con una tecnología más sofisticada. En lugar de dosificar volumétricamente que depende del ajuste fino de la presión, lo hacen másicamente.

Según la ley general de los gases $PV=nRT$ (donde P es la presión del gas, V su volumen, n el número de moles, R la constante de los gases y T la temperatura), la cantidad de gas presente en un sistema (es decir, el número de moles n) depende del volumen, la presión y la temperatura. En un sistema de micro-oxigenación, para asegurar la disolución de una cantidad precisa de oxígeno en el vino, es necesario medir todas las presiones y temperaturas implicadas, y realizar las correcciones necesarias para compensar los constantes cambios en el tiempo. Sólo así se puede hablar de definición efectiva de la dosis de gas y, por lo tanto, de la dosis en miligramos de gas por litro de vino a tratar. Estos sistemas no dosifican en mL/L.mes, sino que lo hacen en mg/L.mes mediante el uso de microelectrónica inteligente que permite la realización de cálculos avanzados usando la ley de los gases ideales, considerando la presión de inyección del gas y la presión hidrostática de la cerámica por la altura de vino además de las condiciones ambientales.



Figura 5. Sistemas de dosificación másico (izquierda) y volumétrico (derecha).

Una característica común de la MOX activa es el uso de un único difusor independientemente del volumen de vino a tratar ya que las condiciones de funcionamiento serán muy diferentes. El volumen de vino y por tanto el tamaño del depósito influirán tanto en el caudal de oxígeno a dosificar para una determinada dosis de consigna, como en las condiciones en las que se ha de inyectar el oxígeno. La altura de vino por encima del difusor condiciona el proceso tanto por presión hidrostática del difusor y la distancia a recorrer por las micro-burbujas, como por la velocidad de ascenso de las burbujas que dependerá de su tamaño y determinará el tiempo disponible para que el oxígeno se disuelva en el vino [23]. Que el oxígeno dosificado se disuelva durante su ascenso desde el fondo del depósito donde se sitúa la cerámica es realmente importante. Los ensayos preliminares del sistema de Laplace y Durcournau [22] demostraron la necesidad de que la columna de vino recorrida por las micro-burbujas de oxígeno dosificado fuese de al menos 2,5 m de altura (tabla 2). Aunque algunos autores destacan que con una altura de 2,2 m es suficiente para garantizar la disolución de las dosis habituales en micro-oxigenación [24], aunque no lo han medido lo aceptan al no observar problema alguno de oxidación. En los trabajos realizados por nuestro grupo se comprobó que con dosis de hasta 5 mL/L.mes, una altura de la columna de líquido de 2m era suficiente para garantizar la disolución completa del oxígeno trabajando a 16°C [12].

Tabla 2: Volumen de oxígeno que llega a la superficie del vino y que se pierde. (adaptado de Lemaire, [22])

Profundidad del difusor m mL/L.mes	Dosis	pérdida/dosis
2,50	10	1,5%
	2,5	2%
	0,5	0%
29%	10	30%
	1,25	2,5
	0,5	0%
0,75	0,5	25%

Se estima que la velocidad de ascenso de las burbujas se realiza entre 0,25 y 0,28 m/s [18] y mayoría de los difusores de MOX para tamaños de poro de entre 1 y 10 μm producen micro-burbujas de entre 310 y 668 μm . El diámetro de la burbuja cambiará a medida que asciende por el penacho por los efectos combinados de la presión hidrostática, la desorción de oxígeno y la absorción de CO_2 , y vapores de agua y etanol [25].

Varios autores han destacado la existencia, desde el fondo del depósito, de un cono o penacho de distribución del oxígeno inyectado por los difusores de MOX. En ausencia de agitación del vino, con las dimensiones del tanque y la cinética de consumo del oxígeno este cono provocará diferente concentración de oxígeno disuelto en lugares específicos dentro del vino, y así las reacciones oxidativas y las alteraciones en la composición del vino no se distribuirán de forma homogénea [18]. Los trabajos de modelización han planteado la existencia de gradientes de distribución de oxígeno que indican que el uso de un punto de inyección no es el sistema más efectivo de incorporación de oxígeno en un tanque [20,21,26]. Los trabajos realizados hasta el 2010 por nuestro grupo sobre la medida con sistemas optoluminiscentes de la distribución del oxígeno dosificado en depósitos de vino, pusieron de manifiesto la existencia de importantes gradientes de oxígeno disuelto, que podían ser de hasta 1 mg/L y que el uso de mini bombas sumergibles para la homogenización del vino garantizaban que la distribución de oxígeno fuese homogénea [11].

“Para todas las afirmaciones científicas hechas por sus proponentes, la micro-oxigenación sigue siendo un poco de arte oculto, basado en el ensayo y error más que en un conocimiento preciso del mecanismo subyacente.” [27], ya que es habitual el control del proceso de micro-oxigenación mediante análisis sensorial del vino, lo que puede dar lugar a sobredosis [11,18,28,29]. El seguimiento mediante análisis sensorial es un aspecto crítico de este proceso, y junto con el análisis de los principales parámetros químicos como oxígeno disuelto, anhídrido sulfuroso molecular, temperatura, acetaldehído y turbidez, han de realizarse diariamente para evitar problemas de exceso de oxidación [30]. El problema reside en la falta de homogeneidad en la distribución del oxígeno disuelto que crearía un problema de representatividad de las medidas realizadas que dependerían del punto de muestreo del depósito [11,12,31]. En esta línea, nuestro grupo de investigación propuso el uso de la tecnología luminiscente para la medida en línea del oxígeno disuelto del vino, como sistema objetivo de seguimiento de la micro-oxigenación [11]. Los trabajos realizados hasta el 2010 por nuestro grupo sobre la distribución del oxígeno dosificado en depósitos de vino [11,13], pusieron de manifiesto la existencia de importantes gradientes de oxígeno disuelto que requerían de mecanismos de homogenización del vino para conseguir que la distribución fuese homogénea. Se propuso la dosificación con dosis de oxígeno variable, adaptativa (FMOX) controlada por el contenido en oxígeno disuelto en el depósito en cada momento que debía ser la habitual del vino en barricas (20 ppb) [15,32], en lugar de utilizar una dosis fija y analizar los resultados mediante cata. Los resultados permitieron reproducir el nivel de oxígeno disuelto disponible por el vino en cada momento durante su crianza en barrica, adaptando así el mecanismo de la MOX del vino a los diferentes tamaños de los alternativos y al origen botánico del roble utilizado.

Una alternativa natural a la inyección de oxígeno es la incorporación de aire en forma de aireación mediante inyectores con efecto Venturi. En este caso pequeñas cantidades de aire (con casi un 21% de oxígeno) son adicionadas periódicamente al vino mientras se recircula, los resultados preliminares hacen pensar que puede ser una técnica alternativa a la MOX [33].

3.2. Sistemas de micro-oxigenación pasivos

Los sistemas considerados pasivos son aquellos que en lugar de utilizar un gas a presión (oxígeno o aire) utilizan como fuente de oxígeno el aire atmosférico circundante. Para ello se basan en la ley de Fick en vez de en la ley de Darcy para la incorporación de pequeñas cantidades de oxígeno al vino. Dentro de estos sistemas que consideramos pasivos existen dos desarrollos tecnológicos claramente diferentes. El primero de ellos sustituye a la cerámica porosa por un material permeable al oxígeno que se introduce en el depósito en el que se quiere micro-oxigenar. El segundo es el uso de depósitos, contruidos de un material con una permeabilidad al oxígeno similar a la que tiene la madera de roble en las condiciones de una bodega, que dosifiquen el oxígeno al vino. Es decir que en lugar de disponer de un sistema que inyecta puntualmente oxígeno gaseoso en un depósito existente en la bodega, es el propio depósito el que se convierte en el sistema dosificador de oxígeno molecular por difusión, a imagen y semejanza de la bodega cuyos efectos trata de reproducir.

El primer enfoque de los sistemas pasivos viene a satisfacer las demandas de algunos enólogos que han destacado la necesidad de reutilizar barricas viejas o de dotar a sus barricas nuevas de una TTO superior. No es posible utilizar los sistemas de MOX activos debido al volumen de las barricas y al costo derivado que su aplicación pudiera tener. Así los australianos Kelly y Wollan [34] reclaman la necesidad de algunos vinos de recibir dosis de 2 a 8 mL de oxígeno por litro y mes. En una aproximación teórica de la madera de roble de las duelas de una bodega a una membrana semipermeable, establecieron en 2,5 mL/L.mes la dosis que como máximo podría dosificar una bodega nueva, muy por debajo de las necesidades de oxígeno de dichos vinos. Desarrollaron así un sistema de oxigenación complementario para las barricas, basado en la difusión de oxígeno molecular a través de tubos fabricados con polímeros semipermeables. La principal ventaja de este sistema de dosificación, que se basa en la ley de Fick como lo hace la madera de roble [35–37], es que desaparecen las micro-burbujas características de los sistemas MOX por inyección y por ello los requerimientos para asegurar su disolución. La tasa de gas que permea por una membrana depende de las características de la membrana, de su espesor y de la superficie disponible.

3.2.1. Materiales naturales permeables al oxígeno: Cerámica, gres y hormigón

El término “arcilla” se refiere a un material natural compuesto principalmente de minerales de grano fino, que generalmente es plástico con el contenido adecuado de agua y se endurece con secados o cocidos. Aunque la arcilla generalmente contiene filosilicatos, puede contener otros materiales que imparten plasticidad y se endurecen al secarse o cocerse. Las fases asociadas en arcilla pueden incluir materiales que no imparten plasticidad y materia orgánica [38].

3.2.1.1. Terracota

A partir de arcilla se construyen recipientes de diferentes propiedades que en nuestro caso se diferencian fundamentalmente por el tratamiento térmico al que son sometidos. La terracota suele ser rojiza (o amarillenta, amarillenta y otros colores del hierro cuando no esmaltada), porosa y cocida entre 600-1000 C. La terracota presenta una porosidad muy alta, a menudo excesiva, y requiere impermeabilización para contener líquidos. Químicamente, la terracota siempre contiene mucho hierro y a veces (esto siempre debe ser comprobado para cumplir con la normativa alimentaria) metales pesados.

3.2.1.2. Hormigón

Otro producto ampliamente utilizado en la elaboración de vinos es el hormigón, similar al gres desde el punto de vista de su impermeabilización y aislamiento térmico, pero menos estable en comparación con el gres, ya que se solidifica a temperatura ambiente. El hormigón es permeable al oxígeno, lo que le sitúa como material interesante para construir recipientes que micro-oxigenen a los vinos impidiendo su fuga. La permeabilidad al oxígeno del hormigón liso es $k = 5 \div 11 \cdot 10^{-11}$ m/s, entre los diferentes aglutinantes y las relaciones agua/vinculante [39]. La permeabilidad del hormigón se ve afectada principalmente por el sistema de estructura porosa del hormigón. Para los recipientes de líquidos se utilizan diferentes aditivos impermeabilizantes y materiales puzolánicos, lo que reduce la permeabilidad al oxígeno del hormigón normal. La permeabilidad al oxígeno del concreto plano se redujo en un 60-83% cuando se aplicó compuesto impermeabilizante y en un 17-60% cuando se agregaron materiales puzolánicos a la mezcla [40].

La principal diferencia entre cerámica, gres/hormigón y madera radica en la ausencia de sustancias liberadas al vino.

3.2.1.3. Gres

Otro material muy interesante que se obtiene a partir de la arcilla es el gres, cerámica sinterizada, homogénea y compacta, e inherentemente no porosa, similar en muchos aspectos a un granito natural [41]. Puede ser una o dos veces cocido para producir un acabado de esmalte de mejor calidad. Las temperaturas máximas de cocción pueden variar significativamente y, por lo general, las temperaturas oscilan entre 1180°C y 1280°C. La loza de barro puede ser adaptada con tratamientos de calefacción controlados para ofrecer propiedades únicas de permeabilidad al gas y la humedad. El gres es un material prácticamente impermeable a los líquidos (Absorción de agua $\leq 1\%$ [42]). La impermeabilidad evita la evaporación del vino, lo que permitiría evitar el relleno (topping) periódico, aunque permite una micro-oxigenación del líquido interior.

El gres es el material más interesante para la micro-oxigenación de vinos durante su envejecimiento y en nuestro grupo hemos trabajado con un recipiente esférico de 250 litros de gres para determinar su tasa total de entrada de oxígeno efectiva y realizar la comparación con la barrica de roble.

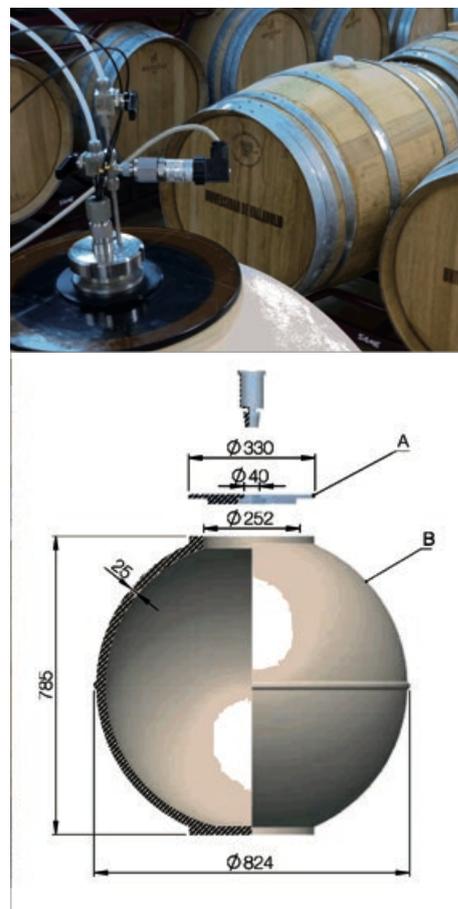


Figura 6. Análisis de las prestaciones de un contenedor de gres de 250 L diseñado específicamente para la vinificación.

Tabla 3: Propiedades físicas de contenedor de gres de 250 L (www.Clayver.it).

Absorción de agua	2,1%
Porosidad abierta	5%
Densidad	2,34 g/cm ³
Diámetro medio de los poros	0,04 μ m
Constrictividad	0,76
Peso en seco	95 Kg
Volumen	250 l
Permeabilidad	$4,60 \cdot 10^{-18}$ m ²
Conductividad hidráulica	$2,50 \cdot 10^{-11}$ m/sec
Caudal de oxígeno (ratio Barrica)	0,2 ml O ₂ /litro/mes \sim 0,1
Pérdida hidráulica (fase inicial)	22 kN/m ³
Peso específico	15-40 N/mm ²
Resistencia a la flexión	100-200 N/mm ²
Resistencia a la compresión	10-20 N/mm ²
Tensión	$5 \cdot 10^{-6}$ K-1
Coefficiente de dilatación térmica	1,2 W/m.K
Conductividad térmica	50.000 MPa
Módulo elástico	7 Mohs

Se realizaron test con el depósito lleno de vino sintético (12,5 %v/v grado alcohólico y un pH =3,5) midiendo durante 45 días el oxígeno acumulado mediante 2 sondas sumergibles de oxígeno colocadas en el interior del depósito. Los test se realizaron por duplicado y se obtuvieron TTO (Tasa de ingreso de oxígeno) de 11,38 y 14,6 mg/L.año, con un valor promedio de 12,96 mg/L.año. (Figura 11). La diferencia entre ambas medidas es achacable al cierre y sellado manual que se realiza de la tapa de cristal del depósito, aspectos críticos del sistema.

3.2.2. Materiales sintéticos alternativos a la madera de roble

Los materiales sintéticos que son permeables al oxígeno son considerados para la formulación de sistemas pasivos de micro-oxigenación. Existen dos desarrollos tecnológicos claramente diferentes, los que emplean el material para la construcción de los recipientes, y los que lo usan como un dosificador pasivo de oxígeno que se introduce en los recipientes impermeables. El tipo de material y sus características definen en cuál de los dos grupos se sitúa. Los principales materiales se detallan a continuación.

3.2.2.1. PEAD - Polietileno de alta densidad

Las poliolefinas como el polietileno y el polipropileno constituyen el mayor segmento del mercado de los envases plásticos. Los polietilenos consisten en una familia de resinas termoplásticas obtenidas por polimerización del etileno gaseoso $[C_2H_4]$. Los polietilenos se clasifican por su densidad de la siguiente manera: a) 0,880 a 0,915 g/cu cm (denominados densidad ultra o muy baja y densidad lineal baja); b) 0,910 a 0,925 g/cu cm (densidad baja LDPE); c) 0,926 a 0,940 g/cu cm (densidad media MDPE) y d) 0,941 a 0,965 g/cu cm (alta densidad HDPE) [43].

El polietileno, en común con todos los demás polímeros semi-cristalinos y vidriosos, es permeable en cierta medida a la mayoría de los líquidos, gases y vapores. Cabe destacar dos constantes de permeabilidad específicas, que son la muy baja permeabilidad del polietileno al agua y su relativamente alta permeabilidad al oxígeno. El primero hace muy deseable el polietileno en los envases de alimentos para evitar la deshidratación, mientras que el segundo resta importancia a su aplicación en algunos envases al permitir la entrada de oxígeno a productos que pueden oxidarse fácilmente, siendo estas dos circunstancias muy apropiadas para los recipientes de microoxigenación pasiva. Los principales factores que afectan a la permeabilidad son la densidad, el espesor y la orientación cristalina, cuanto mayor sea el espesor, menor será la permeabilidad. El LDPE tiene una permeabilidad aún más alta que el HDPE debido a su alto grado de ramificación de la cadena, lo que da como resultado un embalaje de cadena interrumpido y una cristalinidad mucho más baja. El HDPE, por otra parte, es una poliolefina lineal con ramificaciones insignificantes y un alto grado de empaquetado en cadena, así como cristalinidad. La baja permeabilidad al vapor de agua de los polietilenos se debe a un bajo nivel de interacciones entre las moléculas de agua altamente polares y las unidades estructurales de PE no polares, lo que provoca una muy baja solubilidad del agua en el mismo [44], siendo esta característica altamente apreciada en la crianza del vino evitando la evaporación reduciendo así los rellenos clásicos de la crianza en bodega.

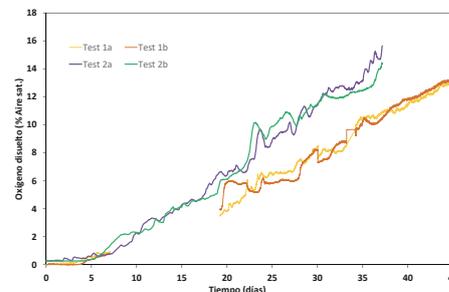


Figura 7. Evolución del oxígeno acumulado dentro del depósito de Clayver

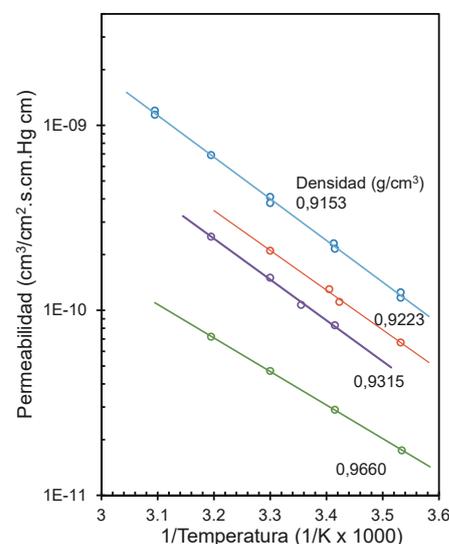


Figura 8. Permeabilidad al oxígeno para láminas de PE de diferentes densidades (adaptado de [45]).

Tabla 4: Propiedades físicas de contenedor de gres de 250 L (www.Clayver.it).

	Oxígeno	Dióxido de carbono	Vapor de agua
$10^{10} \cdot$ Permeabilidad [$\text{cm}^2/(\text{sec} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hg})$]	1,06	3,5	13
Coefficiente de permeabilidad ($\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{día atm}$)	39,37 - 78,74	236,22 - 275,59	
Tasa de Transmisión de vapor de agua ($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$)			0,10 - 0,16

El uso de tanques de HDPE, solos o en combinación con alternativos de madera de roble (astillas, cubos, duelas...), se han considerado como alternativas económicas potenciales al envejecimiento en barrica [46]. En la actualidad, se utilizan para fermentar, almacenar y madurar vinos, pero sus efectos sobre las propiedades químicas y sensoriales de los vinos no han sido bien caracterizados. De hecho, sólo hay un trabajo revisado por pares relacionado con este tema, en el que los autores compararon los efectos de la micro-oxigenación tanto en tanques de acero inoxidable como de HDPE [47].

Las paredes de estos depósitos presentan un tipo de permeabilidad al oxígeno similar a la que tiene la madera de roble en las condiciones de una barrica. Es decir, es el propio depósito el que se convierte en el sistema dosificador de oxígeno molecular por difusión, como en la barrica de madera de roble cuyos efectos trata de reproducir. Así Flextank PTY LTD desarrolló en Australia un sistema basado en depósitos de HDPE permeables al oxígeno [48]. En comparación con los sistemas de MOX activos, en los que se inyecta oxígeno o aire, tiene una clara diferencia ya que trabajan con una dosis fija. Esto quiere decir que están sujetos al volumen de vino que contienen y al TOIR que permea por las paredes de un espesor determinado, de forma similar a la que se produce en las barricas [49]. En los trabajos realizados por UVaMOX se analizó el comportamiento de la primera versión de depósitos de 190L de HDPE, se observó una distribución asimétrica de DO dentro de los tanques de HDPE, con regiones cercanas a la tapa y las paredes internas de los tanques con más oxígeno que el líquido en el centro de los tanques (Figura 9). Además, la TTO calculada (21,71 mg/L de oxígeno por año) de los tanques de HDPE utilizados se encontraba en el rango superior de valores reportados para las barricas de roble (10-28mg/L de oxígeno por año) [50].

Más recientemente nuestro grupo de investigación ha estudiado el comportamiento de dos sistemas de mayor volumen que representan el sistema más extendido de este tipo de depósitos, tanques permeables al oxígeno de 1000 L tipo "media permeabilidad", ambos desarrollados por Flexcube Inc. El análisis de estos recipientes permite ir más allá del comportamiento del material, y conocer cómo se comporta el sistema completo construido a partir del material, se realiza un TOIR. La razón de esta elección es la preocupación principal con la entrada de oxígeno en el envase, y específicamente con la dinámica del oxígeno que sale de la pared del depósito hacia dentro, en lugar de la dinámica de la absorción de oxígeno de la atmósfera en la pared [44]. La razón de esta elección es la preocupación principal con la entrada de oxígeno en el envase, y específicamente con la dinámica del oxígeno que sale de la pared del depósito hacia el líquido. Esta situación es más común en la micro-oxigenación pasiva del vino, donde la micro-dosis de oxígeno del vino procedente del aire ambiental es el principal requisito. A medida que el oxígeno penetrante se difunde en el recipiente a través de la pared, las condiciones límite en las interfaces de membrana pueden cambiar con el tiempo. Las condiciones

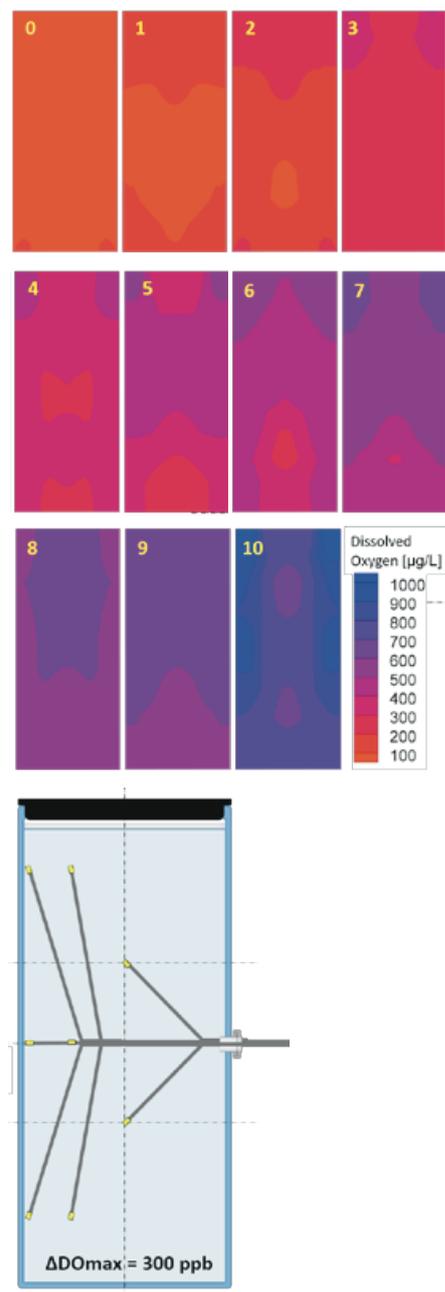


Figura 9. Distribución bidimensional de oxígeno disuelto ($\mu\text{g/L}$) en un tanque de HDPE en diferentes momentos. El tamaño del paso de isoclinas de oxígeno disuelto es de $100 \mu\text{g/L}$. Cada rectángulo de la figura representa el mapa del tanque bidimensional en un punto de tiempo diferente. [50].

ambientales fuera del depósito se caracterizan generalmente por la presencia de una cantidad ilimitada de aire atmosférico, y las concentraciones correspondientes de oxígeno pueden ser tomadas como constantes en la mayoría de los casos. La presión parcial exterior del O₂ en el aire que penetra en el depósito de pared se mantiene constante. Normalmente, el volumen del recipiente es tan grande que, incluso cuando se alcanza la permeabilidad en estado estacionario, la presión parcial del O₂ en el líquido siendo insignificamente pequeña ($p_{O_2-int} \ll p_{O_2-aire}$) [51]. Por lo tanto, un método simple es medir el aumento de la presión a lo largo del tiempo en un recipiente inicialmente libre de oxígeno.

El ensayo consistió en la medida de los dos sistemas mediante la colocación de cuatro sondas sumergibles en cada sistema para la determinación de la p_{O_2} durante tres semanas en las condiciones de una sala de barricas con condiciones controladas a $15 \pm 1^\circ C$ y 70-80% RH (Figura 11). Los resultados mostraron que ambos tanques funcionaron de manera diferente, el TOIR del tanque blanco fue significativamente más bajo que el TOIR del nuevo Flexcube negro (Figura 12).

Tabla 5: Resultado de la caracterización de la Tasa Total de entrada de Oxígeno (TTO) en los sistemas de HDPE de Flextank, Flexcube A y Flexcube B.

TTO	Flexcube A (blanco)		Flexcube B (negro)	
	hPa/h	mg/L.año	hPa/h	mg/L.año
Test A	0,0154	6,44	0,0258	10,89
Test B	0,0143	5,93	0,0183	7,71
media		$6,18 \pm 0,36$		$9,30 \pm 2,25$
ratio B/N		1,50		

3.2.2.2. Polydimethylsiloxanes (PDMS)

Un polímero basado en átomos alternos de silicio y oxígeno en la cadena principal, conocido como polidimetil-siloxano o dimetil silicona o como, metil silicona [52], es un elastómero de silicona con propiedades deseables para el desarrollo de componentes micro-fluídicos. Los polidimetil-siloxanos (PDMS) consisten en una columna vertebral inorgánica de siloxano con grupos metilos colgantes. Es químicamente inerte, térmicamente estable, permeable a los gases, fácil de manejar y manipular, presenta propiedades isotrópicas y homogéneas, además de ser menos costoso que el silicio [53]. El tipo de silicona y la formulación del polímero es responsable de muchas de sus propiedades. Muchas propiedades dependen del peso molecular del material; sin embargo, se ha demostrado que la permeabilidad al vapor de PDMS es independiente del peso molecular debido a la estructura única de las siliconas. La tasa de permeabilidad de un gas o vapor a través de un material puede ser controlada por tasas de solubilidad o de difusión. La inusualmente alta permeabilidad de los gases en el caucho de silicona se debe principalmente a la espina dorsal de siloxano con grados variables de sustitución [54]. La permeabilidad al oxígeno de las membranas PDMS es de $60.10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/s}^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ y 325 para CO₂ con efecto de alta temperatura [55]. Debido a su alta permeabilidad al oxígeno, la oxigenación directa a través de una membrana de polidimetil-siloxano se ha utilizado para el suministro de oxígeno a los cultivos celulares y, por lo tanto, es una solución fiable para la micro-oxigenación de vinos.

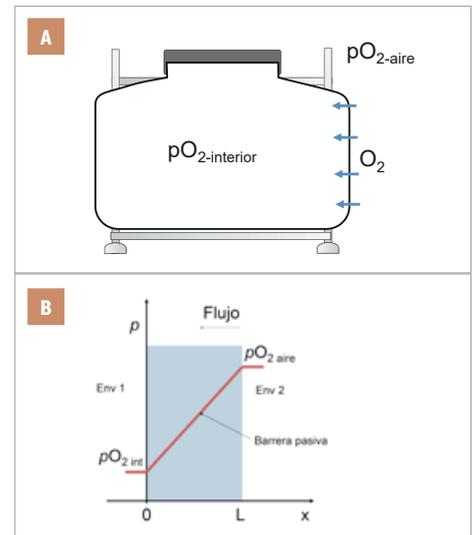


Figura 10. A) Esquema de la permeabilidad del oxígeno a través de una membrana en un recipiente; B) perfil típico de presión parcial de oxígeno.

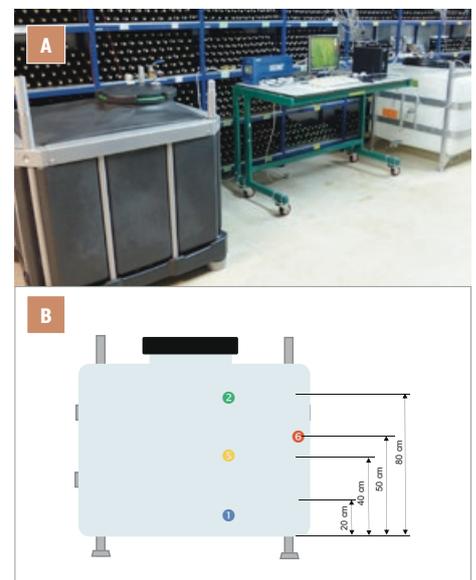


Figura 11. A) Vista de ambos tanques medidos simultáneamente; B) Posición de las sondas de inmersión de oxígeno dentro de los depósitos de HDPE.

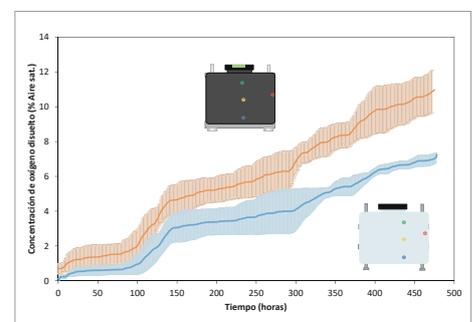


Figura 12. Evolución del nivel de oxígeno disuelto de las cuatro sondas situadas en cada depósito realizado por duplicado durante tres semanas en dos tanques de HDPE permeables al oxígeno (FlexcubeTM)

La segunda solución tecnológica plantea la colocación de un elemento, fabricado de un material permeable al oxígeno, en el depósito en el que se quiere realizar el envejecimiento del vino. La principal ventaja la adaptación a depósitos ya existentes de acero inoxidable o en las recientes "Stainless Steel Wine Barrels" en los que no se produce la evaporación del agua y etanol del vino permitiendo olvidarse de las operaciones de relleno [56]. Esta solución también viene a satisfacer las demandas de algunos enólogos que han destacado la necesidad de reutilizar barricas viejas o de dotar a sus barricas nuevas de una TTO superior. En estos casos no es posible utilizar los sistemas de MOX activos debido al volumen de las barricas y al costo derivado que su aplicación pudiera tener [49]. Así enólogos australianos reclamaron la necesidad de algunos vinos de recibir dosis de 2 a 8 mL de oxígeno por litro y mes [57].

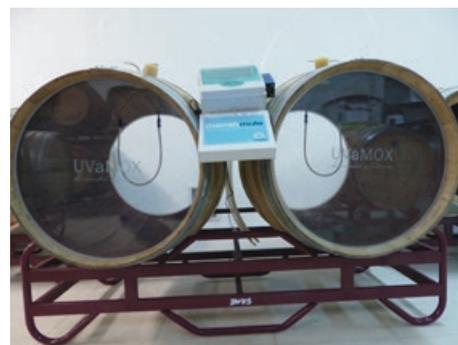


Figura 13. Sistema de micro-oxigenación pasiva en barricas

En la aproximación teórica de la madera de roble de las duelas de una barrica a una membrana semipermeable anteriormente citada, establecieron en 2,5 mL/L.mes la dosis que como máximo podría dosificar una barrica nueva, muy por debajo de las necesidades de oxígeno de dichos vinos [34]. Desarrollaron así un sistema de oxigenación complementario para las barricas, basado en la difusión de oxígeno molecular a través de tubos fabricados con polímeros semipermeables. Como se ha descrito anteriormente la principal ventaja de este sistema de dosificación, que se basa en la ley de Fick como lo hace la madera de roble [35–37], es que desaparecen las micro-burbujas características de los sistemas MOX por inyección y por ello los requerimientos para asegurar su disolución [18]. La tasa de gas que permea por una membrana depende de las características de la membrana, de su espesor y de la superficie disponible como hemos visto por la ecuación 2. Así pues, propusieron el uso de tubos de polydimethylsiloxane (silicone) y desarrollaron un sistema (Barrel) mate™ que renueva automáticamente y de forma programada con un ventilador; el aire de los tubos de silicona introducidos en la barrica (Figura 13), de una longitud y espesor precisos para lograr las dosificaciones requeridas [58].

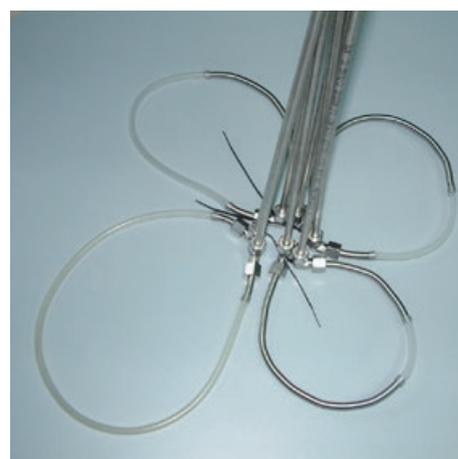


Figura 14. Vista del análisis de la permeabilidad del tubo de polydimetil-siloxane (silicona) en cuatro longitudes diferentes por duplicado para el análisis de la permeabilidad lineal del tubo en depósitos de 80 litros

Este mismo principio se puede aplicar en depósitos existentes en bodega utilizando tubos más largos e incluso sistemas de agitación sumergibles para lograr una buena homogenización [58].

Es habitual encontrar tubos de PDMS con tasas de 20 mL O₂ por L de vino y mes por cada metro, lo que hace que variando la longitud del tubo se puedan alcanzar diferentes dosificaciones siendo esta característica otro de los puntos fuertes de este sistema. En la Figura 14 se observa la formulación de tubos para 12, 6, 3 y 1,5 mL/L.mes en un ensayo realizado con vino y chips en tanques de 110 litros. El principal inconveniente que tienen estos tubos es que su espesor no siempre es suficiente para evitar que sean aplastados cuando son sumergidos en el vino, y se hace necesario introducir en el interior del tubo de los de mayor diámetro un alambre de plástico flexible para que mantengan la forma.

Con esta misma idea existen en el mercado tanques diseñados para usar el aire atmosférico, basados en depósitos de polietileno que cuentan con un tubo de difusión de Dimetil Silicona (Figura 15) que trabaja con aire a la presión atmosférica [59]. La gran ventaja de estos sistemas reside en la capacidad de, modificando la longitud y características de los tubos, conseguir diferentes dosis de oxigenación (desde 0 a 50 mL/L.año) [60].

El principal inconveniente de estos sistemas, a diferencia de los sistemas con renovación del aire forzada por un ventilador, es la falta de renovación del aire dentro del tubo. Así, en la primera versión de estos depósitos se observó una acumulación de dióxido de carbono en el tubo que impedía mantener el gradiente habitual de concentración de oxígeno entre el vino y el gas dentro del tubo (atmósfera) afectando así a la difusión. De esta manera la dosificación de oxígeno bajaba rápidamente en los primeros días de uso, ya que el tubo no trabajaba en las condiciones en las que se determinó su permeabilidad nominal. En los trabajos realizados por UVaMOX, en colaboración con el fabricante (RedOaker™) para la caracterización de las prestaciones del sistema, se puso de manifiesto este problema y se propusieron varias soluciones entre las que destaca la realización de una segunda conexión del tubo que elimine el problema de la acumulación de CO₂ y facilite la renovación del aire en el interior del tubo [61]. En la Figura 16 se puede observar la variación del TTO cuando se pasa de estar conectado por un lado (A) a por dos lados abiertos (B) del tubo de PDMS, la TTO es prácticamente cuatro veces mayor (2,4±0,1 □ 9,2±0,4 mg/L.año).

Estos sistemas utilizan el oxígeno atmosférico al igual que la barrica y lo incorporan al vino por difusión tal y como sucede en la madera, sin embargo, no lo hacen de la misma forma, ya que la relación superficie de difusión/volumen de vino es mucho menor que en una barrica bordelesa (2,01 m²/225L). Aunque el oxígeno aportado es fácilmente controlable mediante la longitud y características del tubo, las condiciones que se producen en una barrica son ligeramente distintas. Un punto crítico de este sistema reside en la posibilidad de que el tubo permeable se rompa durante el manejo de la madera y/o el vino, lo que supondría la fuga del vino del depósito por lo que es necesario contar con válvulas que permitan aislar el tubo.

Nuestro grupo ha trabajado en la caracterización de estos tubos de polidimetilsiloxano (silicona) y en un ensayo realizado por sextuplicado en depósitos de 80 litros de acero inoxidable y diferentes longitudes de tubo se puso de manifiesto la relación directa TTO/Longitud del tubo, como puede verse en la Figura 17.

4. COMPARACIÓN ENTRE LA BARRICA Y LOS SISTEMAS ALTERNATIVOS

Como se ha mencionado en este artículo la evaluación de la TTO en barricas ha sido estudiado por diferentes autores evaluando tanto el oxígeno que entra en la barrica hacia el vino, como el nivel de oxígeno que entra por las distintas vías (Tabla 6). Por otro lado, el desarrollo de diferentes materiales para uso enológico ha dado lugar a la fabricación de distintos recipientes que dosifican pequeñas cantidades de oxígeno al vino que contienen (Tabla 6). Además, es importante tener en cuenta que en estos nuevos sistemas es necesario incorporar madera en forma de tablas, astillas, cubos... para que el vino evolucione de manera semejante a como lo hace en barrica, con el correspondiente aporte de los compuestos químicos propios de la madera y pequeñas cantidades de oxígeno.

Una fortaleza de estos sistemas pasivos es la consistencia en las TTO durante el tiempo y entre individuos, pues al tratarse de recipientes contruidos con materiales fabricados ya sea con productos naturales o sintéticos, proporcionan una dosis constante de oxígeno, algo que no sucede en las barricas de roble [35,62] (Tabla 6). Tal y cómo se ha explicado en apartados anteriores, la tasa de oxigenación de las barricas disminuye con el tiempo de contacto madera-vino (TTO dinámica) por

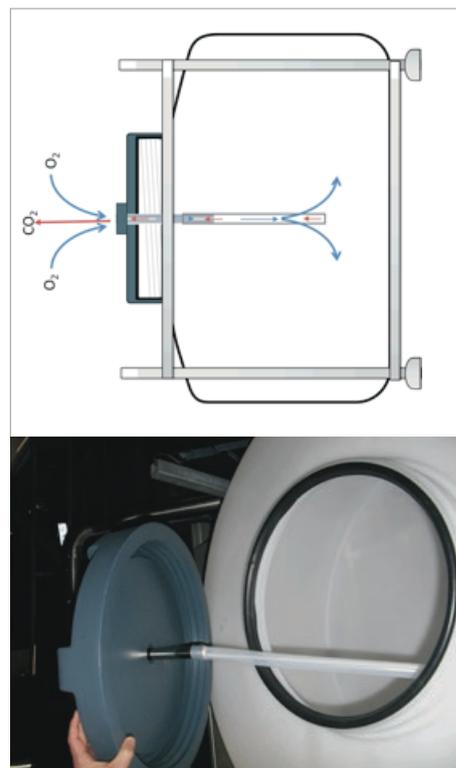


Figura 15. Tubo de difusión de O₂ para el sistema de envejecimiento modular de RedOaker™.

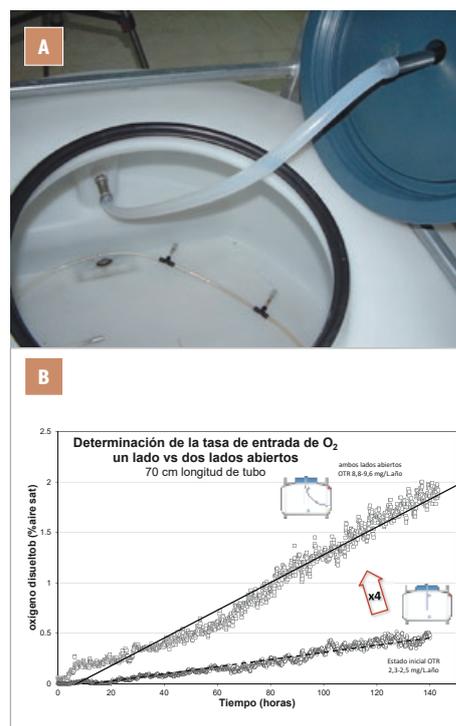


Figura 16. A) detalle del tubo con dos salidas para mejorar la evacuación del CO₂; B) Análisis comparativo de la TTO de un depósito con tubo permeable cuando se evita la acumulación de CO₂ en su interior con una segunda conexión del tubo de PDMS.

efecto de la impregnación de la madera. La evolución de la TTO, que se produce de forma natural en las barricas, es el punto que diferencia a estos sistemas nuevos de la barrica. Para conseguir que los sistemas descritos de permeabilidad constante se comporten de forma dinámica, como hacen las barricas, es necesario considerar que la adición controlada de los alternativos de roble conlleva una adición de oxígeno.

Tabla 6: Evaluación de TTO en diferentes sistemas para el envejecimiento de vinos

Referencia	Sistema de envejecimiento	TTO (mg/L.año)
[63]	Barrica nueva de roble francés (total barrica)	15-20
	Barrica nueva de roble francés (madera de roble)	2-5
[64]	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
[34]	Barricas de roble (calculadas)	26.6
[35]	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
[65]	Barrica nueva de roble americano tonelería diferente	15-35
	Barrica nueva de roble francés tonelería diferente	10-42
	Barrica nueva de roble francés (madera de roble)	5-7
	Barrica nueva de roble francés (gaps)	1-2
	Barrica nueva de roble americano (madera de roble)	5-6
	Barrica nueva de roble americano (gaps)	5-6
UVAMOX*	Recipiente de cerámica de 250 L (gres)	11-15
[60]	Tubo de difusión de dimetil silicona	0-50
UVAMOX*	RedOaker's Modular Storage System Tubo de difusión DimethylSilicone	2-9
[50]	Recipiente Flextank HDPE-110L	22
UVAMOX*	Tanque de Flexcube HDPE-1000L - permeabilidad media	6
	Depósito HDPE- 1000L Flexcube de media permeabilidad, nuevo	8-11

* Datos sin publicar.

5. CONCLUSIONES

El empleo de materiales naturales o sintéticos para la fabricación de recipientes de interés enológico que simulen la cesión de oxígeno que realiza la barrica, hace necesario conocer a la madera para intentar imitar su funcionamiento. Los estudios realizados indican que la madera es un material poroso que cambia con el tiempo de contacto con el vino y con ello sus propiedades, aspecto a tener en cuenta al evaluar otros materiales para uso enológico. Se han descrito tanto materiales naturales (cerámica, gres y hormigón), como materiales sintéticos (PDMS, HDPE) con cierta permeabilidad al oxígeno, lo que permite su uso para la fabricación de recipientes de uso enológico.

La barrica de roble puede dosificar de 7,8 a 28 mg/L.year mientras que los sistemas alternativos aportan cantidades de oxígeno muy variables en función del material con el que se fabrican, Así, se han presentado resultados que indican que a contenedores de gres presentan TTO entre 11,4 and 14,6 mg/L.año, mientras que los sistemas fabricados con materiales sintéticos presentan TTO de 2,4 – 9,2 mg/L.year cuando se

emplea tubo de difusión de dimetil silicona (RedOaker's Modular Storage System), dosis de 6 a 11 mg/Laño empleando depósitos de HDPE (*Flexcube tanks*). Además es importante tener en cuenta que la incorporación de productos de madera (tablas, astillas..) a estos sistemas alternativos a la barrica supone el correspondiente aporte inicial del oxígeno retenido en la madera de los alternativos lo que acerca aún más su comportamiento global al de las barricas.

6. 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.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] V.L. Singleton, D.E. Draper, *Wood Chips and Wine Treatment; the Nature of Aqueous alcohol extracts*, Am. J. Enol. Vitic. 12 (1961) 152–158.
- [2] V.L. Singleton, A.R. Sullivan, C. Kramer, *An Analysis of Wine to Indicate Aging in Wood or Treatment with Wood Chips or Tannic Acid*, Am. J. Enol. Vitic. 22 (1971) 161–166.
- [3] M. del Alamo-Sanza, *Sistemas alternativos al envejecimiento en barrica*, ACE Rev. Enol. (2006). http://www.acenologia.com/ciencia76_03.htm
- [4] P. Chatonnet, *Productos alternativos a la crianza en barrica de los vinos. Influencia de los parámetros de fabricación y de uso*, Enología. 4 (2007) 2–24.
- [5] B. Fernández de Simón, J. Martínez, M. Sanz, E. Cadahía, E. Esteruelas, A.M.M. Muñoz, *Volatile compounds and sensorial characterisation of red wine aged in cherry, chestnut, false acacia, ash and oak wood barrels*, Food Chem. 147 (2014) 346–356.
- [6] B. Fernández de Simón, M. Sanz, E. Cadahía, J. Martínez, E. Esteruelas, A.M.M. Muñoz, *Polyphenolic compounds as chemical markers of wine ageing in contact with cherry, chestnut, false acacia, ash and oak wood*, Food Chem. 143 (2014) 66–76.
- [7] M. Sanz, B.F. De Simón, E. Cadahía, E. Esteruelas, Á.M. Muñoz, M.T. Hernández, I. Estrella, *Polyphenolic profile as a useful tool to identify the wood used in wine aging*, Anal. Chim. Acta. 732 (2012) 33–45.
- [8] M. De Rosso, A. Panighel, A. Dalla Vedova, L. Stella, R. Flamini, *Changes in chemical composition of a red wine aged in acacia, cherry, chestnut, mulberry, and oak wood barrels*, J. Agric. Food Chem. 57 (2009) 1915–1920.
- [9] J.F. Siau, *Transport processes in wood*, Springer-Verlag, Berlin ; New York, 1984.
- [10] A. Piracci, P. Bucelli, V. Faviere, F. Giannetti, R. Lo Scalzo, E. Novello, *Frammenti legnosi e vino: alcune specifiche tecniche di chips e staves di rovere*, L'Enologo. 7–8 (2001) 97–106.
- [11] I. Nevares, M. del Alamo, C. Gonzalez-Muñoz, *Dissolved oxygen distribution during micro-oxygenation. Determination of representative measurement points in hydroalcoholic solution and wines*, Anal. Chim. Acta. 660 (2010) 232–239.
- [12] I. Nevares, M. del Álamo, *Measurement of dissolved oxygen during red wines tank aging with chips and micro-oxygenation*, Anal. Chim. Acta. 621 (2008) 68–78.
- [13] I. Nevares, M. del Alamo, L.M. Cárcel, R. Crespo, C. Martín, L. Gallego, *Measure the Dissolved Oxygen Consumed by Red Wines in Aging Tanks*, Food Bioprocess Technol. 2 (2008) 328–336.
- [14] M. Del Alamo-Sanza, V. Pando, I. Nevares, *Investigation and correction of the interference of ethanol, sugar and phenols on dissolved oxygen measurement in wine*, Anal. Chim. Acta. 809 (2014) 162–173.

- [15] M. Del Álamo, I. Nevares, L. Gallego, B. Fernández de Simón, E. Cadahía, *Micro-oxygenation strategy depends on origin and size of oak chips or staves during accelerated red wine aging*, *Anal. Chim. Acta.* 660 (2010) 92–101.
- [16] P. Laplace, Jean-Luc Ducournau, *Procédé De Dosage Et D'injection De Gaz Pour Cuverie De Vinification Et Installation À Cet Effet*, FR2709983 (B1), 1993.
- [17] M. Moutounet, P. Ducournau, M. Chassin, T. Lemaire, *Appareillage d'apport d'oxygène aux vins. Son intérêt technologique.*, in: *Oenologie 95 5e. Symp. Int. d' Oenologie*, Ed. Lavoisier, Paris, 1995: pp. 411–414.
- [18] L.M. Schmidtke, A.C. Clark, G.R. Scollary, *Micro-Oxygenation of Red Wine: Techniques, Applications, and Outcomes*, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 51 (2011) 115–131.
- [19] P.A. Kilmartin, *Microoxidation in Wine Production*, in: L.T. Steve (Ed.), *Adv. Food Nutr. Res.*, Academic Press, 2010: pp. 149–186.
- [20] S. Dykes, P. Kilmartin, *Micro-oxygenation - optimizing the process*, *Aust. New Zeal. Wine Ind. J.* 22 (2007) 31–32.
- [21] G. Ercoli, F. Cavini, *Ossigeno e legni alternativi alla barrique*, in: A. Biondi Bartolini, F. Cavini, M. de Basquiat (Eds.), *Ossigeno E Vino*, Parsec, s.r.l., Firenze, 2008: pp. 105–117.
- [22] T. Lemaire, *La micro-oxygénation des vins*, (1995).
- [23] A.A. Kulkarni, J.B. Joshi, *Bubble Formation and Bubble Rise Velocity in Gas-Liquid Systems: A Review*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5873–5931.
- [24] I. Caldeira, O. Anjos, V. Portal, A.P. Belchior, S. Canas, *Sensory and chemical modifications of wine-brandy aged with chestnut and oak wood fragments in comparison to wooden barrels.*, *Anal. Chim. Acta.* 660 (2010) 43–52.
- [25] S. Dykes, P. Kilmartin, M. Pour Nikfardjam, *Controlled Oxygenation of Wine during Maturation - Review of Oxygen Mass Transfer and Mass Transport Processes*, Romeo Bragato Conf. (2004).
- [26] A. Devatine, I. Chiciuc, C. Poupot, M. Mietton-Peuchot, *Micro-oxygenation of wine in presence of dissolved carbon dioxide*, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 4579–4588.
- [27] J. Goode, *The science of wine : from vine to glass*, University of California Press, Berkeley, 2005.
- [28] W.J. du Toit, J. Marais, I.S. Pretorius, M. du Toit, *Oxygen in must and wine: A review*, *South African J. Enol. Vitic.* 27 (2006) 76–94.
- [29] P. Iland, P. Grbin, M. Grinbergs, L. Schmidtke, A. Soden, *Microbiological Analysis of Grapes and Wine: Techniques and Concepts*, Patrick Iland Wine Promotions Pty Ltd, Adelaide/AU, 2007.
- [30] T. Lemaire, *Managing micro-oxygenation and other maturation techniques on a large scale: Fine tuning, away from the recipe. The example of Caves de Raugna – Bordeaux wines*, in: G. Allen, M., Bell, S., Rowe, N., and Wall (Ed.), *Proc. ASVO Semin. "Use Gases in Winemaking"*, Australian Society for Viticulture and Oenology, Adelaide, South Australia, 2002: pp. 54–59.
- [31] R. Loch, *Micro-oxygenation: A large winery case study*, in: *Australian Society for Viticulture and Oenology* (Ed.), *ASVO Seminar Use Gases Winemak.*, Allen, Malcolm Bell, Susanne Rowe, Neville Wall, Garry, Adelaide, SA, 2002: pp. 45–53.
- [32] I. Nevares, M. del Álamo, L.M. Cárcel, C. Martín, L. Gallego, R. Crespo, *La Microoxigenación Flotante En El Envejecimiento De Vinos Tintos En Depósito*, in: *XI Congr. Lat. Am. Vitic. Y Enol.*, Mendoza (Argentina), 2007.
- [33] V.F. Laurie, S. Salazar, M.I. Campos, A. Cáceres-Mella, Á. Peña-Neira, *Periodic Aeration of Red Wine Compared to Microoxygenation at Production Scale*, *Am. J. Enol. Vitic.* 65 (2014) 254–260.
- [34] M. Kelly, D. Wollan, *Micro-oxygenation of wine in barrels*, *Aust. New Zeal. Grapegrow. Winemak.* 473a (2003) 29–32.

- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] S. Guggenheim, R.T. Martin, A. Alietti, V.A. Drits, M.L.L. Formoso, E. Gal??n, H.M. K??ster, D.J. Morgan, H. Paquet, T. Watanabe, D.C. Bain, R.E. Ferrell, D.L. Bish, D.S. Fanning, S. Guggenheim, H. Kodama, F.J. Wicks, *Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees*, Clays Clay Miner. 43 (1995) 255–256.
- [39] B.G. Salvoldi, H. Beushausen, M.G. Alexander, *Oxygen permeability of concrete and its relation to carbonation*, Constr. Build. Mater. 85 (2015) 30–37.
- [40] H.T. Prajapati, N.K. Arora, *a Study on Oxygen Permeability of Concrete Containing Different Water Proofing Admixtures and Cementations Materials*, Int. J. Adv. Eng. Res. Stud. 1 (2011) 55–58.
- [41] L. Piergiovanni, S. Limbo, *Food Packaging Materials*, 1st ed., Springer International Publishing, Cham, 2016.
- [42] J. Martín-Márquez, J.M. Rincón, M. Romero, *Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles*, Ceram. Int. 34 (2008) 1867–1873.
- [43] L.K. Massey, *Plastics Design Library*, Knovel (Firm), *Permeability properties of plastics and elastomers a guide to packaging and barrier materials*, PDL Handb. Ser. (2003).
- [44] S. Solovyov, A. Goldman, *Mass transport & reactive barriers in packaging: theory, applications, & design*, DEStech Publications, Inc, [Lancaster, Pa.], 2008.
- [45] A.J. Peacock, *Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications*. Andrew J. Peacock., Marcel Dekker, 2000.
- [46] J. Eglinton, M. Griesser, P. Henschke, M. Kwiatkowski, M. Parker, M. Herderich, *Yeast-Mediated Formation of Pigmented Polymers in Red Wine*, in: *Red Wine Color*, American Chemical Society, 2004: pp. 7–21.
- [47] D.-D. Nguyen, L. Nicolau, S.I. Dykes, P.A. Kilmartin, *Influence of Microoxygenation on Reductive Sulfur Off-Odors and Color Development in a Cabernet Sauvignon Wine*, Am. J. Enol. Vitic. 61 (2010) 457–464.
- [48] A.E. Flecknoe-Brown, M.J. Unwin, *Control of oxygenation* (WO/2005/052114), WO/2005/052114, 2005.
- [49] 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.
- [50] M. del Alamo-Sanza, V.F. Laurie, I. Nevares, *Wine evolution and spatial distribution of oxygen during storage in high-density polyethylene tanks*, J. Sci. Food Agric. 95 (2014) 1313–1320.
- [51] O.G. Piringar, *Permeation of gases, water vapor and volatile organic compounds*, in: O.G. Piringar, A.L. Baner (Eds.), *Plast. Packag. Mater. Food Barrier Funct. Mass Transp. Qual. Assur. Legis.*, Wiley-VCH, Weinheim ; New York, 2000: p. 250.
- [52] T. Whelan, *Polymer Technology Dictionary*, First edit, Springer Netherlands, [Place of publication not identified], 1994.
- [53] A. Mata, A.J. Fleischman, S. Roy, *Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) Properties for Biomedical Micro/Nanosystems*, Biomed. Microdevices. 7 (2005) 281–293.
- [54] H. Zhang, A. Cloud, *The Permeability Characteristics of Silicone Rubber*, in: S.– S. for the A. of M. and P. Engineering (Ed.), *SAMPE Fall Tech. Conf.* "Global Adv. Mater. Process.", SAMPE – Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Dallas, TX, 2006.
- [55] J.E. Mark, *Polymer data handbook*, second, Oxford University Press, 2009.

- [56] Skolnik Industries Inc., *Stainless Steel Wine Barrels*, Web Page *Wine Barrel Evaporation, Oxid.* (2016). <http://skolnikwine.com/why-use-stainless-steel-wine-barrels/wine-barrel-evaporation-oxidation/>.
- [57] R. Paul, M. Kelly, *Diffusion - a new approach to micro-oxygenation*, in: R. Blair (Ed.), Proc. Twelfth Aust. Wine Ind. Tech. Conf., Australian Wine Industry Technical Conference Inc.: Adelaide, SA, Melbourne, 2004: pp. 121–122.
- [58] M. Kelly, D. Wollan, *Method and apparatus for oxygenating wine* (WO/2003/022983 A1), WO 03/022983 A1, 2002.
- [59] N. Palmer, *Tank for the storage and/or maturation of an alcoholic beverage*, US20120196016 A1, 2012.
- [60] N. Palmer, *The Potential of Dimethyl Silicone as a Gas Permeable Membrane for the Wine industry*, Adelaide, South Australia, 2009. <http://redoaker.com.au/pdfs/Research1.pdf>
- [61] N. (RedOaker) Palmer, *The New Generation in Winemaking Tools, Driven by Research and Innovation, Proven by Results*, (2013) 2. http://redoaker.com.au/pdfs/announcements/2013-03-11-033144RedOaker_Winemaking_Tools.pdf
- [62] 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.
- [63] J. Ribereau-Gayon, *Contribution à l'étude des oxydations et réductions dans les vins*, Université de Bordeaux, 1933.
- [64] N. Vivas, *Modélisation et calcul du bilan des apports d'oxygène au cours de l'élevage des vins rouges. IV - Elevage des vins rouges en conditions d'oxydations ménagées contrôlées*, Progrès Agric. Vitic. 116 (1999) 305–311.
- [65] I. Nevares, M. del Álamo 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 Mag. Trimest. d'information Prof. 41 (2014) 41–44.