

**ESTUDIO PRELIMINAR PARA LA DETERMINACIÓN
DE LA TASA DE TRANSFERENCIA DE OXÍGENO
DE LAS BARRICAS DE ROBLE**

ALUMNA: Patricia Díez García

TUTORA: María del Álamo Sanza

CO-TUTOR: Ignacio Nevares Domínguez

FECHA: Septiembre 2012

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Calidad, Desarrollo e Innovación de Alimentos

E.T.S. Ingenierías Agrarias

Campus la Yutera. Palencia.

Universidad de Valladolid



Universidad de Valladolid



Agradecimientos:

Mi agradecimiento a María del Álamo Sanza -profesor titular del departamento de Química Analítica, E.T.S. Ingenierías Agrarias, Campus La Yutera, Palencia- por haberme acogido en sus laboratorios y dirigir este trabajo, así como a Ignacio Nevares Domínguez -profesor titular del departamento de Ingeniería Agrícola y Forestal de la misma Escuela Técnica Superior- por ser co-tutor del mismo.

Mi reconocimiento a Carlos González por su disponibilidad y paciencia, así como a Laura Gallego.

A Javier Irurtia Orzaiz, mi gratitud por su apoyo y ayuda a la hora de realizar este trabajo.

Este trabajo se ha desarrollado gracias a la financiación pública del MICINN proyecto de referencia AGL2011-26931 y a la JCyL, proyecto de referencia VA086A11-2.

INDICE

1. Resumen	2
2. Antecedentes:	
2.1. La importancia del oxígeno en el vino, a lo largo de la fermentación, la crianza y el embotellado	4
2.2. Disolución del oxígeno en el vino	6
2.3. Transferencia del oxígeno al vino	7
2.4. Consumo del oxígeno en el vino	9
2.5. Crianza tradicional del vino en barricas de roble	11
2.6. Antecedentes que cuantifican el paso del oxígeno en una barrica ..	12
3. Objetivos.....	18
4. Material y métodos:	
4.1. Medida del oxígeno disuelto: Técnica de la Luminiscencia	19
4.2. Medida de la presión	20
4.3. Barricas de roble: francés y americano	21
4.4. Sellado de las barricas	21
4.5. Solución hidroalcohólica al 15%	21
4.6. Métodos	22
5. Resultados y Discusión:	
5.1. Medida del OTR en Barricas Francesas.....	24
5.2. Medida del OTR en Barricas Francesas Selladas.....	26
5.3 Relación entre la entrada de oxígeno en la Barrica y la depresión que se forma en su interior.....	29
5.3.1. Barricas Francesas.....	29
5.3.2. Barricas Francesas Selladas	31
5.4. Medida del OTR en Barricas Americanas	34
5.5. Medida del OTR en Barricas Americanas Selladas.....	37
5.6. Relación entre la entrada de oxígeno en la Barrica y la depresión que se forma en su interior	40
5.6.1. Barricas Americanas.....	40
5.6.2. Barricas Americanas Selladas	41
5.7. Coeficientes de correlación	43
6. Conclusiones	44
7. Bibliografía.....	45

1. RESUMEN:

El papel del oxígeno en el vino durante la crianza tradicional en barricas de roble es un aspecto de gran relevancia que sigue siendo objeto de numerosos estudios en la actualidad.

En este trabajo se realiza un seguimiento en barricas de roble nuevo (francés y americano), del proceso de entrada de oxígeno que tiene lugar desde que se produce el cierre hermético de una barrica con tapón de silicona de llave.

La depresión que se genera en el interior de la barrica es un mecanismo complejo relacionado por una parte con la evaporación hacia el exterior del agua y del alcohol, y por otra, con la entrada de oxígeno, cuantificado por el OTR (Tasa de Transferencia de Oxígeno), que varía en función de las características propias de la barrica (origen, usos, características del vino...) y de las condiciones medioambientales y de guarda (temperatura, presión y humedad).

En este trabajo se ha cuantificado (tanto en roble francés como en americano) la cantidad de oxígeno que permea a través de la madera y el que penetra a través de las juntas de las uniones de las duelas y los fondos. Los resultados indican la gran variabilidad de resultados en cuanto al OTR, tratándose por tanto de un dato propio de cada barrica que refleja la importancia de la metodología seguida en tonelería con el domado de las duelas y el montado de los fondos, factores importantes en la cuantificación del OTR.

En resumen, se puede decir que el OTR de cada barrica es un factor muy importante que se debe conocer y tener en cuenta a la hora de conducir una crianza tradicional en barricas de roble.

Palabras clave: Oxígeno/ Barricas de roble/ Tasa de Transferencia de oxígeno (OTR).

ABSTRACT:

The role of oxygen in wine during the traditional aging in oak barrels is an aspect of great relevance and it is still a topic for deep study at present.

In this paper we do a monitoring in new oak barrels (French and American), of the entering process of oxygen which begins when the hermetic closure is done with a silicone stopper

The depression produced in the inside of the barrel is a complex mechanism related on the one hand with the evaporation towards the outside of the water and alcohol, and on the other, with the entrance of oxygen, quantified by the OTR (Oxygen Transfer Rate) which varies depending on the own characteristics of the barrel (origin, usage, characteristic of the wine...) and on the environmental and keeping conditions (temperature, pressure and humidity)

In this research we have valued (in French and American oak) the quantity of oxygen that permeates through the wood and the oxygen that goes inside through the joints. The results show that there is a great variability of results in relation to OTR, and thus it is proper information of each barrel that reflects the importance of the methodology followed in the building of the barrels, and this is a chief element for the quantification of OTR.

Finally we can say that the OTR of each barrel is very important so as to know and take into account when dealing with the traditional aging in oak barrels

Key words: Oxygen/ Oak barrels/ Oxygen Transfer Rate (OTR).

2. ANTECEDENTES:

2.1. La importancia del oxígeno en el vino, durante la fermentación, la crianza y el embotellado:

El **oxígeno** es un elemento indispensable en la evolución del vino. Está presente durante la vinificación del mismo, así como a lo largo de su **crianza** y embotellado.

En función del momento y la forma de su aplicación, puede resultar muy beneficioso o perjudicial a su calidad.

- Para evitar el aporte de oxígeno en los **mostos** (durante la vendimia mecanizada, el estrujado o prensado), se deben proteger mediante el dióxido de azufre.
- Durante la **fermentación alcohólica**: el oxígeno favorece el crecimiento celular al incidir en la biosíntesis de los ácido grasos y esteroides (Strehaiano, 1990); mejora las cinéticas de fermentación, disminuyendo los riesgos de paradas y aumentando la viabilidad celular en fin de fermentación (Sablayrolles, 1990). Se ha estimado que las necesidades de oxígeno en esta etapa podrían ser alrededor de 5 mg/L (Sablayrolles y col, 1995).
- A lo largo de la **etapa de crianza**, el aporte de oxígeno en el vino se realizará a través de la barrica de roble y/o de micro-oxigenación externa. Se produce un efecto estructurante favoreciendo la estabilización del color, la degradación de aromas vegetales, y la disminución de los aromas de reducido (Lemaire, 1995). Glories et Bondet de la Bernardie (1990), establecieron la evolución de los compuestos fenólicos en el vino tinto, donde la intervención del oxígeno del aire que se disuelve en el vino, juega un papel muy importante. Figura 1

Figura 1: Evolución de los compuestos fenólicos a lo largo de la conservación del vino tinto. Influencia de las reacciones que implican a los antocianos y los taninos sobre los caracteres organolépticos (Glories et Bondet de la Bernardie, 1990).


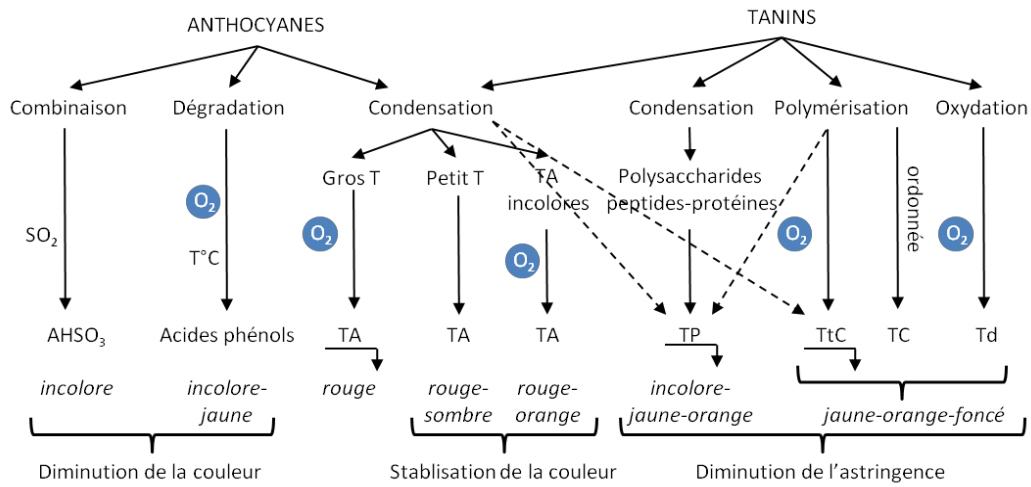
A-antocianos, T-taninos, TA-combinación taninos-antocianos, TP-combinación de taninos-polisacáridos y taninos-proteínas, TtC-taninos muy condensados, TC-taninos condensados, Td-taninos degradados,  : precipitación.

Figura 1



Las necesidades en oxígeno en dicha etapa se estiman en alrededor de 30 mg/L en los vinos blancos, y 80 mg/L para los vinos tintos (Singleton, 1979 y 1989; Boulet et Moutounet, 1998).

Durante **la crianza en barricas**, el balance en oxígeno resulta del aporte a través de los trasiegos y rellenados, junto con la difusión del mismo a través de la propia madera. Durante esta crianza, se produce una disolución lenta y continuada del oxígeno; las oxidaciones de débil intensidad repartidas en un largo periodo de tiempo, son preferibles a cortas y violentas aireaciones.

La presencia de elagitaninos, aportados por la madera de las barricas, más oxidables y antirradicales que los propios taninos de la uva (Saint-Cricq de Gaulejac y col, 1998), aumentan por sí mismos el potencial de óxido-reducción, independientemente del oxígeno disuelto; aseguran una evolución favorable del color, sobre todo rojo y malva-azul, dando vinos de color más intenso y profundo. La aportación de estos elagitaninos disminuye con la edad de la barrica, y es mínima a partir de tres años de uso; también influye el tostado de la madera, participando en los aromas del vino, si es fuerte, hay una mayor liberación de taninos.

Las lías, además de las proteínas y de los polisacáridos del vino, limitan el aumento del potencial de óxido-reducción. El vino así, evoluciona hacia una mejor estabilización del color y una mejor redondez de los taninos, pues éstos se condensan más lentamente y las precipitaciones quedan limitadas.

La oxidación controlada permite la formación de etanal, muy importante en la formación de taninos, aumentando su grado de condensación y disminuyendo su astringencia.

Si el vino se encuentra **en depósito**, el aporte lento del oxígeno se realiza a través de la micro-oxigenación (burbujeo de oxígeno puro directamente en el vino), que permite suministrar cantidades de oxígeno siempre inferiores a las consumidas, de tal manera que no se produzca acumulación del mismo en el vino (Moutounet y col, 1995 y 2000).

- A lo largo del **envejecimiento en botella**, López (2005), puso en evidencia que la cantidad de oxígeno difundido a través del tapón dependía fundamentalmente del tipo de tapón utilizado, siendo mayor durante el primer mes del embotellado; además, no dependía de la posición de reposo de la botella. Este oxígeno también influirá en el envejecimiento del vino.

Vidal et Moutounet (2006) demostraron que la cantidad de oxígeno en el cabecero es muy importante: 0.38-5.58 mg/botella, dependiendo del tipo de tapón, del volumen o espacio del cabecero y de la protección del O₂ durante el embotellado.

Además, se deberá tener en cuenta la temperatura de conservación, que influirá de manera importante en la evolución del vino (Silva Ferreira y col, 2002; Boulet y col, 2004).

2.2. Disolución del oxígeno: Ley de Henry

La disolución del oxígeno en los mostos o en el vino se produce desde que ambos se ponen en contacto.

Dicho contacto tiene lugar de manera favorable cuando se realizan operaciones con aireación (trasiegos al aire), pero puede ser perjudicial para la calidad en otro tipo de operaciones como el filtrado, la bajada de temperaturas en el proceso de estabilización tartárica, o en el embotellado (Castellari y col, 2004).

El oxígeno presente en la atmósfera se disuelve fácilmente en los mostos de uvas y en los vinos, y una vez disuelto, es rápidamente consumido mediante diversos procesos químicos.

Cuando se aplica un movimiento al vino (trasiego, bombeo...) la velocidad de disolución del oxígeno es mayor que la consumición del mismo; se pueden medir cantidades del orden de mg/L, y la saturación es del alrededor de 8.4 mg/L, siempre en función de la superficie de contacto del aire/vino.

En régimen estacionario, la disolución es inferior a la consumición, de manera que las concentraciones en oxígeno disuelto en el vino son muy débiles, del orden de 10-50 µg/L; los fenómenos de oxidación se reducen a un volumen de vino muy pequeño.

Para conocer la concentración molar o másica, del oxígeno disuelto, necesitamos conocer el coeficiente de solubilidad para una determinada temperatura y presión en las cuales se realiza la medición. Tiene que ver con la **Ley de Henry**: la concentración de un gas disuelto en un líquido es proporcional a la presión parcial de este gas en la atmósfera que rodea al líquido.

$$P_{O_2} = H \cdot C^*$$

H: Constante de Henry o de solubilidad, función de la temperatura y de la naturaleza de la fase líquida.

C*: concentración del oxígeno en el equilibrio o solubilidad.

Para gases poco solubles, como en el caso del oxígeno, H es muy grande porque C* es muy pequeña.

Se puede decir que **la solubilidad** o la concentración a saturación, corresponde a la concentración del gas considerado en el líquido cuando está en equilibrio con una fase de composición, de presión y de temperatura conocida. Depende de varios factores:

- La presión parcial en oxígeno, que a su vez dependerá de la mezcla gaseosa y de la presión total.
- La naturaleza del gas: si el gas es puro (la presión parcial es igual a la presión total); si el gas es una mezcla (la presión parcial dependerá del porcentaje de dicho gas en la mezcla).
- La temperatura: la solubilidad aumenta cuando la temperatura disminuye.
- La naturaleza del líquido: para una temperatura dada, los valores de la solubilidad son diferentes si se trata del agua, de un mosto, o del vino.
- La cantidad de alcohol en el medio: la solubilidad disminuye cuando el alcohol aumenta.

2.3. Transferencia del oxígeno:

La transferencia del gas en el líquido se realiza a través de procesos físico-químicos descritos por el modelo de la doble película de Lewis y Whitman (1924), Figura 2

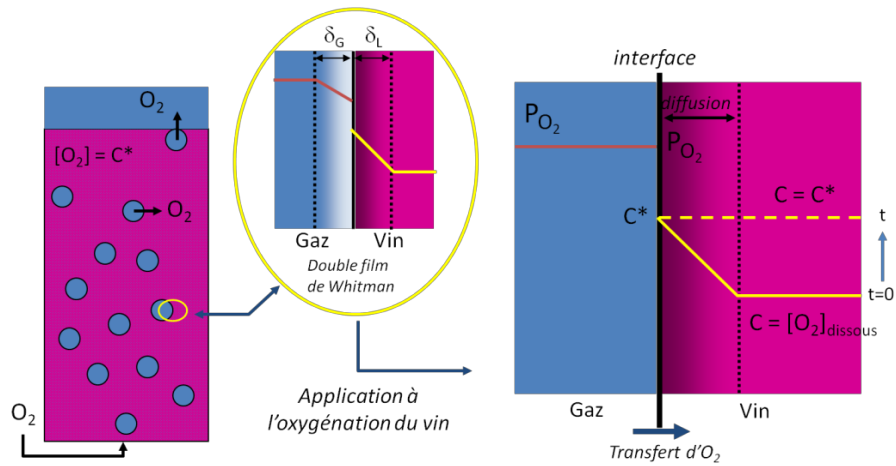


Figura 2: Transferencia de oxígeno en un vino-Teoría del doble film.

La cantidad de oxígeno transferido por unidad de tiempo (**Q**), para un determinado volumen **V**, en el cual la superficie específica en la interfase gas-líquido es **a**, se calcula mediante la ecuación:

$$Q = K_1 \cdot a \cdot V \cdot (C^*_{O_2} - C_{O_2})$$

Q: cantidad de oxígeno transferida por unidad de tiempo (mol/s).

K₁: coeficiente de transferencia de materia entre fases (mol/s).

a: área específica de la interfase gas/líquido (m²/m³).

V: volumen del depósito (m³).

C*_{O₂}: concentración de oxígeno en el equilibrio.

C_{O₂}: concentración de oxígeno en el medio (mol/m³).

El coeficiente de transferencia de materia **K₁** depende de la naturaleza de las fases y de las condiciones hidrodinámicas en la interfase de fases.

La capacidad de aireación de un depósito viene caracterizada por el producto (**K₁ · a**), llamado coeficiente volumétrico de transferencia, que da cuenta de la calidad de transferencia del gas a una fase líquida. La presencia de sacarosa y de CO₂ disuelto, hace que la transferencia de oxígeno sea mucho menor. En un mosto, con presencia muy escasa de CO₂, la concentración de oxígeno que puede ser disuelta es próxima

a la saturación, alrededor de 8mg/L. En cambio, durante la fermentación, donde el CO₂ está próximo a saturación, el oxígeno disuelto no puede sobrepasar de 0.5 mg/L.

Otro factor que afecta a la transferencia de oxígeno es la presencia de etanol. Desde concentraciones muy pequeñas, 0.05%, el etanol en disolución lleva consigo un aumento del coeficiente volumétrico de transferencia de materia; un vino con un grado alcohólico mayor tendrá más facilidad para captar oxígeno que un vino de menor grado.

Cuanto más elevado sea este coeficiente, mejor se realizará la transferencia.

- El producto ($K_L \cdot a$) disminuye cuando la viscosidad del líquido aumenta (Gourich, 2006).
- El producto ($K_L \cdot a$) disminuye cuando la tensión superficial del líquido crece (Akita et Yoshida, 1973; Hikita y col, 1981).
- El producto ($K_L \cdot a$) aumenta con la fuerza iónica (Chang y col, 1986 citado por Gourich, 2006).
- El producto ($K_L \cdot a$) disminuye en presencia de partículas, y depende de la dimensión de las mismas y la densidad de las partículas presentes (García-Ochoa y col, 1997; Behkich y col, 2002).

2.4. Consumo de oxígeno:

La presencia de oxígeno en los vinos, como consecuencia de la disolución del mismo, no es estable en el tiempo. El oxígeno disuelto es progresivamente consumido, con cinéticas de consumo diferentes, por los diversos sustratos; la temperatura influye de manera notable en dicho consumo. Figura 3

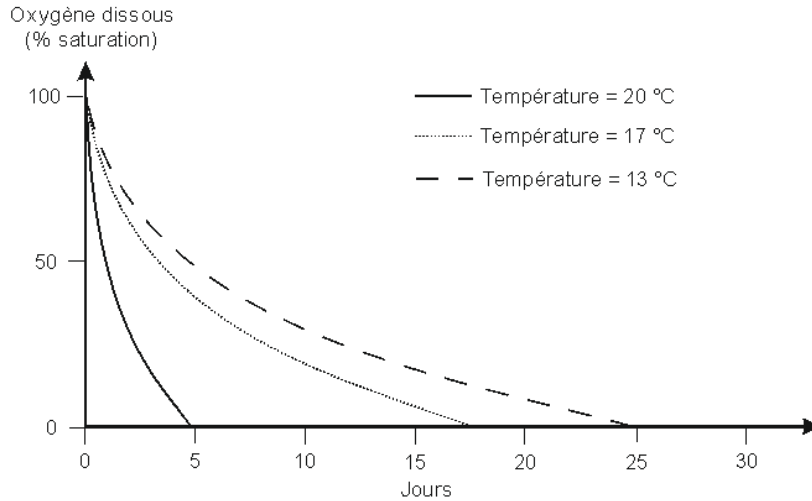


Figura 3: Consumo de oxígeno en función de la Temperatura.

Los vinos tintos tienen una cinética de consumo de oxígeno más rápida que los vinos blancos. Figura 4

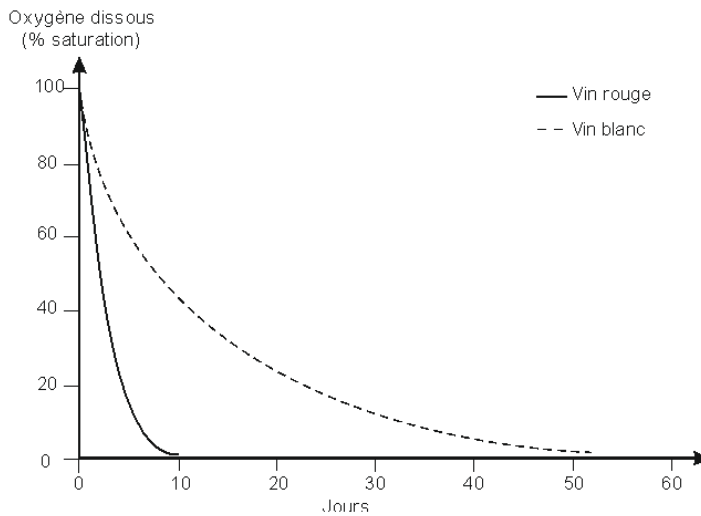


Figura 4: Consumo de oxígeno después de saturación en función del tiempo (Moutounet et Mazauric, 2001).

El vino tiene una gran capacidad para consumir oxígeno. Un vino es capaz de disolver de 10 a 100 veces la saturación (Singleton y col, 1987). Esta capacidad de consumo de oxígeno es más importante cuanto más elevado sea el pH del vino.

En los vinos tintos, los compuestos fenólicos (antocianos y taninos catéquicos) que provienen de las uvas son los principales consumidores de oxígeno disuelto. Otros compuestos pueden intervenir en las reacciones de oxidación, como el etanol (que

pueden generar etanal), y también el SO₂. Los polifenoles son los principales consumidores de oxígeno (64%), seguidos del etanol (23.3%), y finalmente el SO₂ (12.1%).

Sin embargo, el consumo de oxígeno no depende de la concentración en polifenoles totales, si no de la familia a la que pertenezcan (Lemaire, 1995).

Fabre (1994), comparó el consumo de oxígeno de un vino antes de fermentación maloláctica y después de la misma con estabilización química al dióxido de azufre. Las medidas muestran que el consumo del oxígeno que reacciona con los polifenoles disminuye a la mitad después de los procesos de estabilización.

Fornairon y col, (1999), cuantificaron la capacidad de las lías de levaduras de consumir oxígeno. Dicha capacidad varía en función de la variedad de levadura y decrece en fin de fermentación alcohólica. La aptitud de los vinos a consumir oxígeno, decrece de manera notable después de la aplicación de tratamientos que conducen a una disminución en la cantidad de lías.

2.5. Crianza tradicional del vino en barricas de roble:

La crianza de vinos tintos de alta gama pasa necesariamente por un periodo de crianza en barricas de roble, en condiciones determinadas, para que el aporte de la misma se realice de manera eficaz.

La madera de las barricas, de roble americano o francés, debe ser de una gran calidad, estar bien conservadas, y haber sido reutilizadas el menor número de años.

El aporte de la barrica de roble al vino después de la estabilización microbiológica (consumo de la últimas trazas de azúcar y de la fermentación maloláctica), supone una mejor clarificación del mismo (sedimentación de partículas en suspensión-levaduras y bacterias- precipitación de bitartrato potásico, de proteínas y de materia colorante), la eliminación del carbónico, además de los aportes propios de la madera de roble que contribuyen a los caracteres organolépticos propios de cada vino.

La conservación de los vinos en barricas de roble de capacidad 225 ó 228 litros, lleva consigo un aumento de la acidez total, de la acidez volátil y del acetato de etilo (bacterias acéticas), además de una **disolución de oxígeno** que intervendrá en la evolución de la materia colorante y en las diferentes etapas de envejecimiento del vino. También se producirá una evaporación de agua y alcohol, entre el 1-9% anual, generando mermas y encareciendo el proceso.

Singleton (1974) realizó un estudio detallado de la importancia de la madera de roble en las características organolépticas del vino, constatando que alrededor de 50 mg/L era la cantidad de tanino cedida por la madera durante un año, pudiendo llegar dicha cantidad hasta 200 mg/L y por año, si la barrica era de roble nuevo.

El vino conservado en barrica nueva presenta siempre un aroma más fino, y al mismo tiempo más complejo y evolucionado que el conservado en barrica de varios usos, donde estos vinos presentan caracteres de mayor sequedad y menor redondez.

El aporte de aromas de la madera dependerá de origen geográfico de la misma (roble americano o francés, principalmente), del grano de la madera, de su proceso de secado, del grado de tostado y de la edad de las barricas.

La madera usada es un foco de contaminación no sólo de bacterias acéticas y otros tipos de bacterias, sino que además de diversos mohos capaces de transmitir al vino malos olores y sabores. Así, podemos citar como principales defectos organolépticos, el carácter “Brett” (debido a las levaduras de contaminación *Brettanomyces*); el llamado “gusto a ratón” (bacterias *Lactobacillus* y *Oenococcus*, que generan aromas debido al 2-acetil-tetrahidroxipiridina); el carácter “Umami” (contaminaciones bacterianas por la presencia de aminas biógenas); e incluso los aromas a “mohos o corcho” debidos a la presencia de tricloroanisoles y tetracloroanisoles.

2.6. Antecedentes que cuantifican el paso de oxígeno en una barrica:

La crianza del vino en barricas de roble, técnica muy extendida en los vinos de calidad, lleva consigo una disolución lenta y continuada de oxígeno. Permite desarrollar nuevas características organolépticas (aromas y color), al mismo tiempo que los aromas de madera, muy apreciados por el consumidor. El vino se vuelve así mucho más estable y complejo.

Diferentes métodos se han establecido para **cuantificar** el paso del oxígeno a través de una barrica, pero hasta hoy no ha habido resultados concluyentes:

- **Pasteur (1873)**, ya dijo que “el oxígeno hace el vino, y es por él, por el que el vino envejece”.
- **Ribereau-Gayon J (1931)**, estableció que los aportes de oxígeno a través de la madera son limitados, estableciendo la tasa entre 2-5 mg/L al año. Expresó la importancia de la superficie del vino en contacto con el espacio gaseoso,

para la entrada del oxígeno del aire. Dicha superficie está condicionada tanto por la evaporación producida por las paredes de las barricas como por la contracción y la dilatación del líquido como consecuencia de modificaciones en la temperatura.

- **Ribereau-Gayon J (1933)**, estableció un protocolo para estimar el paso de oxígeno a través de la madera, confirmado por **Semenenko et al (1979)**.
- **Frolov-Bagree (1951)**, constató la disminución de la entrada de oxígeno con el número de usos de la barrica, lo que fue determinado por **Prillinger (1965)**, el aporte de oxígeno era de 51.3 mg/L si la barrica era nueva, 38.5 mg/L si era de un año, y de 3.5 a 10.2 mg/L en años sucesivos.
- También se ha demostrado que los vinos criados en barricas de roble no contienen más que trazas de oxígeno disuelto (<50 µg/L), (**Pontallier, 1981**).
- Al aumentar el tiempo de permanencia del vino en las barricas, su potencial de óxido-reducción disminuye y la cantidad de oxígeno disuelto también disminuye (**Vivas y Glories, 1993**).
- **Vivas y Glories (1995)**, realizaron medidas sobre el oxígeno disuelto en barricas, variando éste en función del punto donde se realice la medición; cantidades menores de 0.2 mg/L si se realiza en el fondo de la barrica, y hasta 0.8 mg/L si las medidas se hacen a 10 cm del tapón.
- **Moutounet y col, 1994**: constatan fenómenos de depresión en el interior de las barricas (120 mbar), cuando éstas se encuentran cerradas; esta depresión a su vez favorece la velocidad de entrada del aire hacia el interior.
- El oxígeno es un elemento que una vez incorporado al vino, se disuelve o incorpora en los procesos de óxido-reducción del vino (**Vivas y Glories, 1995**).
- Influencia de los compuestos fenólicos y de los elagitaninos de la madera sobre la calidad del vino, a lo largo de la crianza del mismo en barricas (**Moutounet y col, 1989; Vivas y Glories, 1995**).
- **Singleton (1995)**, dijo que el oxígeno entra en la barrica por la madera seca y no por las zonas húmedas.
- En barrica, el potencial de óxido-reducción es más alto que en depósito, debido no sólo a la presencia de elagitaninos (**Vivas, 1995**), sino a la lenta y continua penetración de oxígeno a través de la barrica. De esta manera el vino evoluciona lentamente en condiciones oxidativas.
- La oxigenación será función del tipo de rellenado; cuanto más espaciado sea el rellenado, mayor será la oxigenación (**Feuillat, 1996**). El aumento de la

frecuencia de los rellenados disminuye la superficie de contacto aire/vino, y por tanto disminuye la oxigenación de los vinos, porque en cada rellenado el volumen de aire que rodea al vino es eliminado.

- La oxigenación de vinos en barricas es difícil de controlar debido a las grandes variaciones que se producen por la variabilidad de los tejidos de la madera que intervienen en los intercambios gaseosos (**Feuillat, 1996**); la existencia de distintos vasos leñosos, así como la escasa frecuencia de tilos, están relacionados con la impregnación de la madera y la evaporación. Sus trabajos también muestran que los fenómenos de impregnación y evaporación están relacionados con la difusión de la humedad en el seno de la madera.
- **Vivas y Glories (1997)**, basándose en el protocolo de Ribereau-Gayon (1933) que estimaba el paso del oxígeno disuelto a través de las duelas, concluyeron que el oxígeno penetra a través de la madera de las barricas. En función del origen geográfico de la madera, la edad de las mismas, así como la posición del tapón de cerrado, el paso del oxígeno es diferente.

Teniendo en cuenta los fenómenos de depresión (120 mbar) inducidos en las barricas herméticamente cerradas (**Moutounet et al, 1994**), se observa que la posición tapón madera de lado y tapón silicona hacia arriba, favorece la penetración de oxígeno. De media, se considera en estos casos un aumento respectivo de 30 al 60%, respecto a un tapón de madera posición hacia arriba. Se puso en evidencia las principales zonas de difusión del oxígeno, en dos barricas nuevas de grano muy cerrado, y analizando después de seis meses el sulfato formado; el paso del oxígeno a través del tapón se estima en un 21%, a través de las juntas de las duelas en un 63%, y por difusión a través de la madera un 16%.

- **Moutounet y Mazauric (1998)**: analizaron la composición del espacio gaseoso, la formación de una depresión interna mediante transductores de presión, las microdeformaciones estructurales que tienen lugar en las barricas, así como la emisión térmica mediante imagen infrarrojo, para evaluar la incidencia del cierre del tapón sobre la intensidad de los intercambios gaseosos.

Los resultados muestran que la velocidad de consumo es función de la hermeticidad del tapón, llegando a unas pérdidas de vino entre el 4 o 5 % al año, cuando el cierre se realiza con tapón de cristal. Si el cierre es con tapón silicona hacia arriba, durante una semana el líquido no se mueve, para empezar a descender a partir de este tiempo, necesitando tres veces más de

tiempo para llegar a las mismas pérdidas de volumen que en el caso anterior, aunque siempre dependiendo del origen de la madera.

También se observa la formación de una depresión progresiva en el interior de la barrica; ésta se forma durante los 3 ó 4 primeros días y tiende a estabilizarse a partir del 7º u 8º día, quedando relativamente estable hasta el siguiente relleno siempre que la temperatura sea constante y no haya microfugas. La presión interna depende de un gran número de parámetros (variaciones en la presión atmosférica, temperatura de la bodega, porosidad de la madera, técnicas de fabricación de las mismas...). Así pues, la formación de la depresión se explica por la mayor velocidad de transferencia de la parte líquida del interior hacia el exterior, en relación a la del aire en sentido inverso.

Las barricas disminuyen su volumen debido a una evaporación que se realiza de forma continuada. Si están cerradas herméticamente, el espacio gaseoso formado en contacto con el vino está empobrecido en oxígeno y enriquecido en CO₂; en un periodo de diez días se encuentran cantidades de oxígeno entre un 5 y un 9%, estables en el tiempo; la proporción de CO₂ es elevada. Después de dos meses, si continúan las condiciones herméticas, el oxígeno apenas llega al 1.8%, mientras que el CO₂ sube hasta un 28%. Cuando se iguala la presión atmosférica a la presión interna, el oxígeno puede llegar hasta un 20%.

Las barricas son susceptibles de sufrir pequeñas modificaciones estructurales por la diferencia de presión entre el interior de la barrica y la presión atmosférica, generando microdeformaciones; dichas modificaciones se producen fundamentalmente en la semicircunferencia superior de las mismas, y son despreciables durante la semana que sigue a un relleno.

Cuando se utilizan tapones de cristal, una atmósfera con un 20% de oxígeno se genera en la superficie del vino. El aporte de oxígeno entre dos rellenos es función de la velocidad de consumo; en cuanto a las cantidades disueltas, dependerán de la superficie de contacto aire/vino, la cual dependerá a su vez de la periodicidad de los rellenos (rellenos más espaciados, mayor superficie de contacto aire/vino, mayor oxigenación del vino; influye mucho en estos intercambios las modificaciones en la temperatura).

Se pueden dar muchas situaciones diferentes en función de las condiciones medioambientales de las bodegas, de las características de las barricas en cuanto a su origen, edad, forma de construcción de las mismas, que darían una gran diversidad en cuanto a la calidad de un mismo vino criado en diferentes barricas.

- En barricas, los intercambios gaseosos son mucho más intensos al ser un recipiente de volumen pequeño. Por una parte, la microporosidad de la madera mantiene intercambios aire/vino (**Moutounet, Puech, Keller, Feuillat, 1999**); por otra, la evaporación debida la gradiente de humedad, y la hermeticidad del tapón.

- **N.Vivas, 2000**: Realizó estudios sobre la importancia y la intervención en los procesos de óxido-reducción que tienen lugar en el vino cuando es sometido a una aireación, del origen y las características de la madera, del aporte de los elagitaninos, así como de los antioxidantes y catalizadores de oxidación.

La composición y la calidad de la madera, que determinan fundamentalmente la porosidad de la misma (en función del origen geográfico y las propias características de la madera) tienen una influencia directa en las reacciones de óxido-reducción del vino sobre sus compuestos polifenólicos y polisacáridos que intervienen en el aroma y color del mismo.

También estudió los fenómenos de óxido-reducción que tienen lugar durante la crianza de los vinos en madera de roble (que afectan a la composición y a la calidad del vino), mediante el análisis del oxígeno disuelto y la medida del potencial de óxido-reducción; y también la importancia del oxígeno y de los cationes metálicos, así como de los antioxidantes y los elagitaninos.

Se ha estimado que la difusión del oxígeno a través de la barrica puede estar entre 3.5-4 mg/L.

La crianza de vinos tintos en barrica se realiza mediante una disolución lenta de oxígeno del aire que penetra en la misma, así como mediante la disolución de los componentes de la madera, fundamentalmente de los elagitaninos, que favorecen las combinaciones taninos-antocianos gracias al etanal. Además, protegen a los compuestos fenólicos de su oxidación, limitando la precipitación de la materia colorante, así como la aparición de los caracteres astringentes.

- **Vivas y col (2003)**, establecieron que la cantidad de oxígeno que permea por la madera depende del grano y grosor de la madera, así como de las condiciones de humedad (la madera seca es mucho más porosa que la húmeda; la madera de grano fino es mucho más porosa que la de grano grueso).
- **Kelly y Wollan (2003)**, determinaron que la cantidad de oxígeno que difunde se podría calcular según la Ley de Fick; el flujo de gas dependería de la permeabilidad de la madera y de la diferencia de concentración entre el interior y el exterior.

- También se han determinado las cantidades de oxígeno disuelto durante una crianza tradicional en barrica (**Salmon, 2006; Devatine y col, 2007**).
- **Nevares y Del-Alamo (2008)**, demostraron que las barricas nuevas presentan una permeabilidad al oxígeno permitiendo al vino mantener entre 2.1 y 3.3 mg/L.

3. OBJETIVOS:

- Se quiere cuantificar la entrada de oxígeno en barricas de roble nuevo (francés y americano) mediante el cálculo de la Tasa de Transferencia de Oxígeno (OTR).
- Se intenta conocer el oxígeno que permea a través de la madera y el que entra a través de las juntas de las duelas y los fondos.
- Se quiere establecer la relación que existe entre el cierre hermético de una barrica de roble nueva con tapón de silicona, y los fenómenos de depresión que se producen en ella, relacionados por una parte con la evaporación de agua y alcohol, y por otra, con la entrada de oxígeno del exterior.

4. MATERIAL Y MÉTODOS:

4.1. Medida del oxígeno disuelto:

La medida del oxígeno disuelto mediante sondas polarográficas (Clark y col, 1953) permitió publicar los trabajos de Moutounet y Mazauric (2001), debido a su simplicidad de uso y a su gran exactitud ($\mu\text{g/L}$).

Después, una nueva forma de medir se ha establecido a partir de la utilización de la **Luminiscencia**. Mediante esta técnica, utilizada fundamentalmente por Moutounet y Mazauric, se pueden medir cantidades entre 0.1-0.2 mg/L o incluso $\mu\text{g/L}$.

Para medir cantidades de oxígeno en conservación, Vidal y col (2004), establecieron un método que determinaba el oxígeno en el cabecero de una botella.

Técnica de la Luminiscencia y equipo de medida del oxígeno disuelto:

El principio de la técnica de medida del oxígeno disuelto por Luminiscencia (LDO), se basa en la aparición física de la Luminiscencia. Esta se define como la propiedad de ciertos materiales (luminóforos) de emitir luz, no debida al calor, sino debida a un tipo de excitación diferente. Para el principio LDO, la excitación es mediante luz. Con la selección de un luminóforo y una longitud de onda adecuados de la luz que produce la excitación, tanto la intensidad como la disminución de la radiación luminiscente a lo largo del tiempo depende de la concentración de oxígeno que rodea al material.

Las técnicas electroquímicas utilizadas hasta ahora para la medida del oxígeno disuelto requerían un mantenimiento regular (limpieza, calibración, sustitución de la membrana y del electrolito, el pulido del ánodo); sólo así se podían hacer lecturas bajas de oxígeno.

Las nuevas técnicas, basadas en la Luminiscencia, presentan numerosas ventajas al ser una medida del tiempo; no se necesita sustituir la membrana ni el electrolito; el sensor se cambia fácilmente una vez al año por el usuario, no necesita flujo, no consume oxígeno, es insensible a la suciedad, no es dañado por el H_2S ni por otros compuestos químicos, y se producen bajos tiempos de respuesta. Además, existe alta sensibilidad con bajas concentraciones de oxígeno, y el sensor es robusto mecánicamente, por lo que es muy difícil su rotura durante la limpieza o utilización.

El equipo que se ha utilizado para realizar las mediciones de oxígeno en la barrica, es de la marca comercial PreSens (Precision Sensing). El modelo utilizado es el Oxy-4trace. Es un equipo de cuatro canales que realiza la medición del oxígeno disuelto, de manera precisa, mediante una sonda tipo PSt6 de fibra óptica de 2mm, cuyo límite de detección es de 1µg/L de oxígeno disuelto o del 0.002% de oxígeno. El rango de medida se sitúa entre 0-1.8 mg/L, ó 0-9.55% de aire saturado; la resolución es del +/- 0.010 µmol-0.03 µmol; el rango de temperaturas de medida entre 0-50°C y una humedad relativa del 80%; todo ello, con un tiempo de respuesta menor de 40 segundos.

Un PC conectado a un software compatible con Microsoft® Windows® XP ó Microsoft® Windows® 7, fácil de usar, nos transcribe los datos de la medida de la concentración del oxígeno a porcentaje de aire saturado.

Se han utilizado dos equipos de cuatro canales para las cuatro barricas, de tal forma que se colocan dos sondas de inmersión en cada barrica (una en la parte media inferior-c1- y otra en la media superior-c2-).

Se han utilizado los datos de calibración del sensor de oxígeno realizados para una solución hidroalcohólica al 15%, para un rango de medida del 1 al 10% de O₂ (% Aire Saturado), teniendo en cuenta la presión atmosférica y la temperatura.

4.2. Medida de la presión:

Se han realizado las mediciones de la presión mediante unos transductores de presión tipo S-10 de la marca comercial WIKA, y cuyo rango de medida se sitúa entre 0 y -250 mbar. Se han realizado las medidas de los valores de presión relativa respecto al cero, que se considera el valor de la presión atmosférica.

Dichos transductores de presión vienen calibrados de fábrica, presentando como datos técnicos más destacados un tiempo de respuesta < 10ms, una precisión del 25% del rango, una linealidad <0.2, para un rango de temperaturas del medio entre -30...+60°C.

En las barricas se genera una depresión, medida por estos transductores de presión en función del tiempo, e interpretados mediante un software específico.

4.3. Barricas de roble:

Se han utilizado para la realización de estos ensayos, dos tipos de barricas de roble (francés y americano), de 225 litros de capacidad, cada una de ellas.

Las barricas de **roble francés**, de grano fino, han sido suministradas por la Tonelería Radoux; dichas barricas han sido fabricadas en las mismas condiciones en cuanto a tipo de madera (roble francés), tiempo de secado natural, modo de fabricación (transport), tipo de tostado (VRT Révélation TL) y diámetro de tapón (50mm), para intentar que todas ellas se comporten de la misma manera, si bien no se puede asegurar que la madera sea idéntica.

Las barricas de **roble americano**, de grano medio (tipo de madera más utilizada en las bodegas), han sido suministradas por la Tonelería Victoria; dichas barricas se han fabricado en las mismas condiciones en cuanto a tipo de madera (roble americano), tiempo de secado natural, modo de fabricación (transport), tipo de tostado (TM Bousinage), y diámetro de tapón (50mm), para intentar que todas ellas se comporten de la misma manera, si bien no se puede asegurar tampoco en este caso, que la madera sea idéntica.

4.4. Sellado de barricas:

Se ha utilizado un pegamento especial tipo epoxy de dos componentes (resina y endurecedor), elástico, marca comercial Loctite[®], para el sellado de barricas

Se ha utilizado dicho epoxy por ser impermeable al oxígeno y resistente a oxidaciones químicas (**Chandra Khoe, Sanchari Chowdhury, Venkat R.Bhethanabotla and Rajan Sen. 2010**).

En cada una de ellas se ha procedido al sellado de las juntas de las duelas y el sellado de los fondos, de manera a evitar en lo posible la entrada del oxígeno exterior.

4.5. Solución hidroalcohólica:

Se ha utilizado una solución hidroalcohólica al 15 %vol de etanol (de origen vínico), de pH igual al 3.5; es lo que se llama “vino sintético”, que simula a un determinado vino, salvo que no consume oxígeno. De este modo se puede determinar la cantidad de oxígeno que penetra y difunde a través de una barrica de roble.

4.6. Métodos:

Cada lote de barricas nuevo, francés y americano, se ha tratado de la misma manera a su llegada al laboratorio. Se ha envinado cada barrica con una cantidad suficiente de agua destilada de manera a eliminar el posible polvo que hubiera dentro de cada una de ellas, intentando así humedecer su interior (se mueven las barricas hacia ambos lados y en todas las direcciones posibles). Se ha eliminado el agua y se han llenado con la solución hidroalcohólica al 15% vol.

Se ha procedido a situar las barricas en una habitación con unas condiciones medio ambientales determinadas y constantes, de presión (presión atmosférica), temperatura (15.5°C) y humedad (70-75%).

En los ensayos realizados con madera de roble francés se ha procedido al llenado con la solución hidroalcohólica al 15%vol, de cuatro barricas; el lote de roble americano se ha cumplimentado, en un determinado ensayo, solamente con tres barricas.

Una vez llenas las barricas de la disolución hidroalcohólica al 15% vol, se ha procedido a **desoxigenar** las mismas, es decir, se ha procedido a desolubilizar el oxígeno de dicha disolución hidroalcohólica inyectando microburbujas de un gas neutro (nitrógeno molecular en nuestro caso), mediante tres sondas de cerámica que son capaces de suministrar burbujas del menor tamaño posible (2 a 3 μm). Las moléculas de oxígeno (mucho más volátiles), son las primeras que se van a eliminar. El oxígeno disuelto en la disolución tiende a migrar hacia las burbujas a causa de su presión parcial del oxígeno, que es diferente en la disolución hidroalcohólica y en el nitrógeno. El nitrógeno molecular arrastra el oxígeno que es eliminado. La cantidad de dicho nitrógeno a utilizar ha dependido de la cantidad de oxígeno a eliminar y de la eficacia de la aireación, así como de la presión del gas que se inyecta.

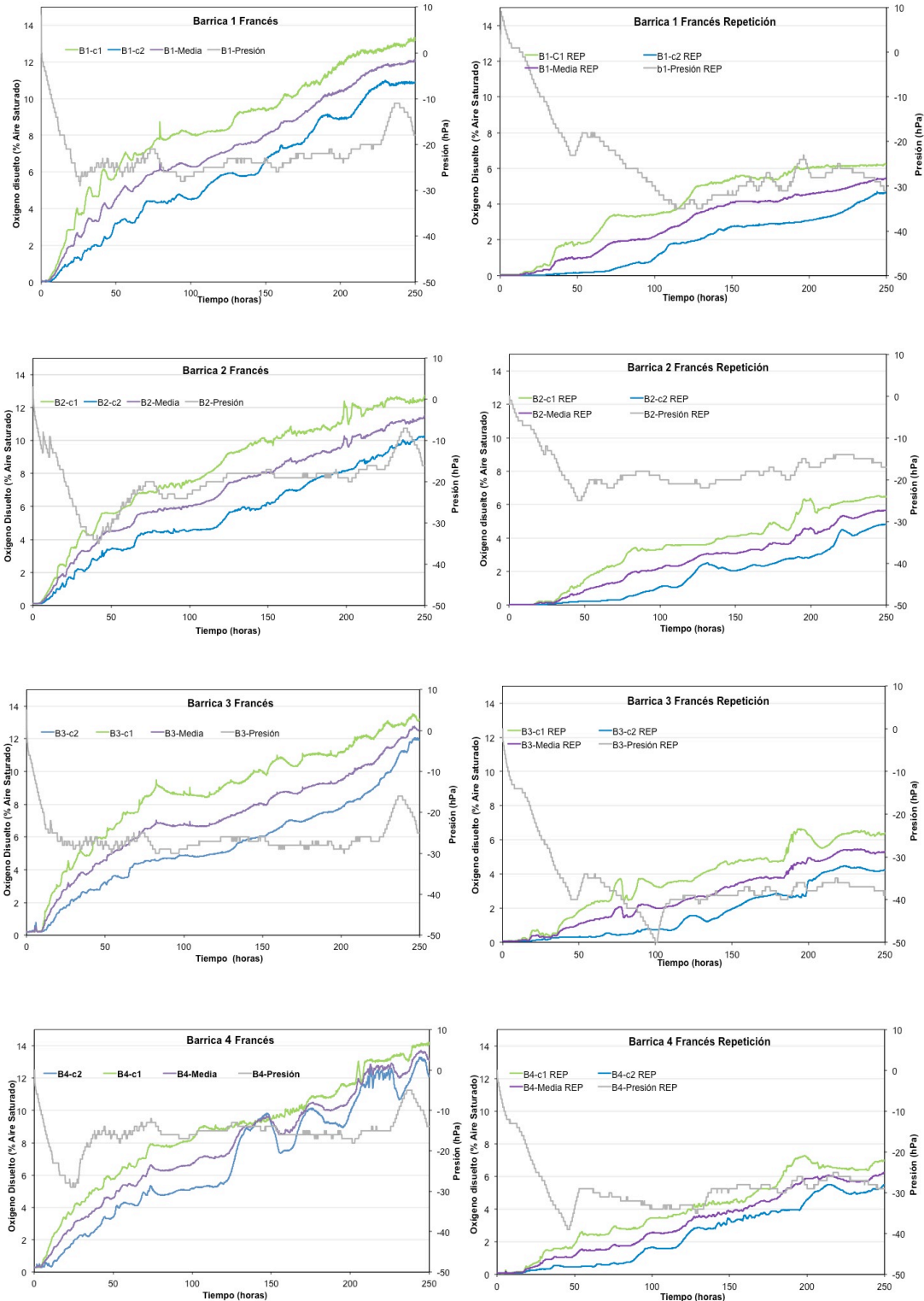
Cuando el oxígeno ha sido prácticamente eliminado, se obtienen valores de oxígeno disuelto, expresado en % de aire saturado, entre 0.05-0.10; se ha procedido a cerrar herméticamente las barricas mediante un tapón de silicona especialmente diseñado, donde se han colocado dos sondas de medida del oxígeno disuelto, en dos puntos bien determinados, tipo PSt6, y una sonda de presión tipo S-10, capaz de transcribir la presión o depresión que se genere en el interior de las mismas.

El sistema así formado ha realizado **mediciones de oxígeno disuelto y presión** cada cinco minutos, a lo largo del tiempo estimado para cada uno de nuestros ensayos.

Después de la realización de cada ensayo y su repetición, se ha procedido al **sellado** de las barricas de roble. Mediante la resina epoxy indicada anteriormente, se han sellado todas las juntas de unión entre duelas, así como los fondos de la propia barrica. Una vez que la resina ha secado, se procede al llenado de las barricas con la solución hidroalcohólica al 15%; se han desoxigenado de nuevo y se han realizado de nuevo las mediciones de oxígeno disuelto y presión cada cinco minutos, a lo largo del tiempo estimado para cada nuevo ensayo.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

5.1. Medida de la Tasa de Transferencia de oxígeno en Barricas Francesas (B1, B2, B3 y B4). En las gráficas siguientes, se muestra la lectura de las sondas de oxígeno (c1 y c2) para cada una de las Barricas de Roble Francés (B1, B2, B3 y B4), así como la repetición del ensayo (B1 REP, B2 REP, B3 REP y B4 REP).



En cada una de las Barricas Francesas (B1, B2, B3 y B4), la lectura de las sondas que miden la entrada de oxígeno, reflejan una mayor concentración del mismo en la sonda situada en la parte media inferior (c1); la concentración de oxígeno siempre es menor en la sonda situada en la parte media superior (c2).

Este mismo comportamiento se observa en la repetición del ensayo (B1 REP, B2 REP, B3 REP y B4 REP).

El índice **OTR** o Tasa de Transferencia de Oxígeno a lo largo de un año expresado en mg/L.año, para cada una de las barricas B1, B2, B3 y B4, así como en la repetición del ensayo (B1 REP, B2 REP, B3 REP y B4 REP), queda reflejado en las tablas 1 y 2.

El cálculo se ha realizado teniendo en cuenta la tasa en el periodo estudiado y extrapolado a un año para expresarlo en mg/L.año.

Tabla 1

OTR 1 Barrica Completa	Abajo C1	Arriba C2	Media
Barrica 1	34.48	32.51	33.50
Barrica 2	40.43	26.05	33.24
Barrica 3	37.41	25.10	31.26
Barrica 4	38.40	38.37	38.39
Barricas Francesas Radoux			34.09
Desviación estándar			3.03
Coeficiente de variación %			9

Tabla 2

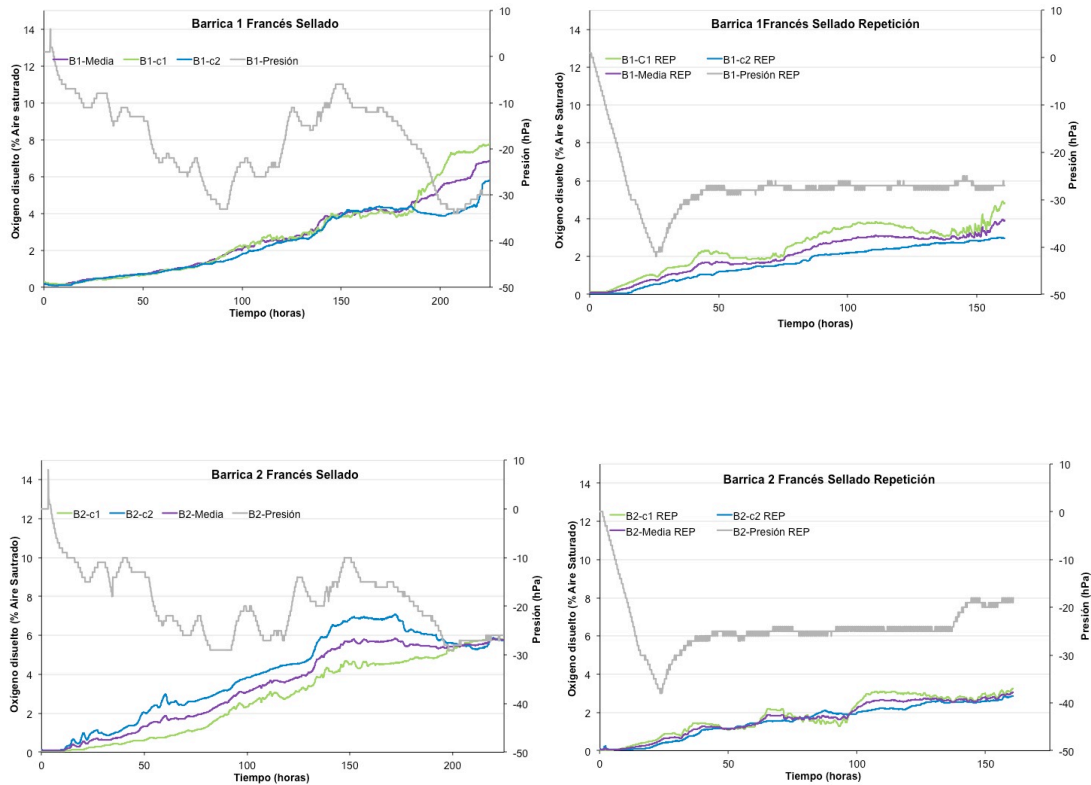
OTR Repetición Barrica Completa	Abajo C1	Arriba C2	Media
Barrica 1	30.37	17.00	23.69
Barrica 2	26.92	16.17	21.55
Barrica 3	25.65	9.05	17.35
Barrica 4	23.39	18.08	20.74
Barricas Francesas Radoux			20.83
Desviación estándar			2.63
Coeficiente de variación %			13

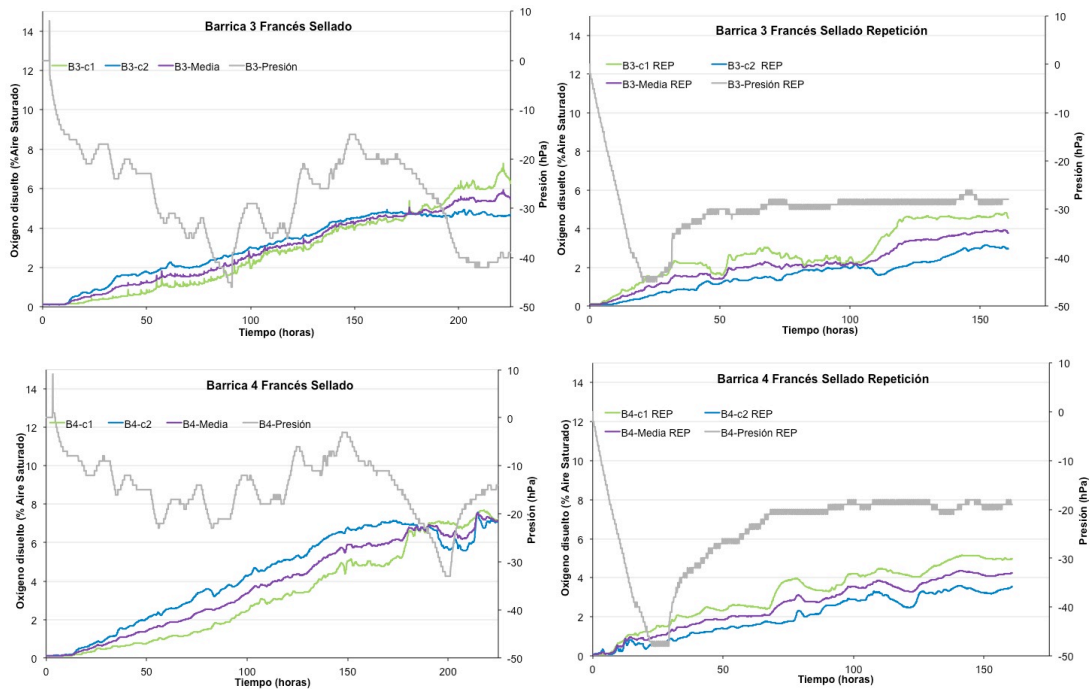
El índice OTR(mg/L.año) medio, es mayor en el primer ensayo (OTR=34.09) que en su repetición (OTR=20.83), lo que confirma los estudios de diversos autores (Singleton,1995; Feuillat,1996; Vivas et al,1997; Moutounet et al, 1999; Vivas et col 2003), cuanto más pujada esté la barrica, es decir, cuanto más impregnada o húmeda se encuentre la madera de líquido, menor es la transferencia de oxígeno a través de la misma, es decir, la permeabilidad de la barrica al oxígeno, es menor.

La variabilidad de las lecturas es parecida en las cuatro barricas, tanto en el primer ensayo como en su repetición, a pesar de tratarse de un material natural y diferente para cada una de ellas como es la madera.

5.2. Medida de la Tasa de Transferencia de oxígeno en Barricas Francesas Selladas (B1, B2, B3 y B4):

En las gráficas siguientes, se muestra la lectura de las sondas de oxígeno (c1 y c2) para cada una de las Barricas de Roble Francés Sellado (B1, B2, B3 y B4), así como la repetición del ensayo (B1 REP, B2 REP, B3 REP y B4 REP).





En las **Barricas Francesas Selladas** (B1, B2, B3 y B4), la lectura de las sondas que miden la entrada de oxígeno, reflejan una mayor concentración del mismo en la sonda situada en la parte 4 media superior (c2) que en la media inferior (c1).

En la repetición del ensayo (B1 REP, B2 REP, B3 REP y B4 REP), la concentración del oxígeno es mayor en la sonda situada en la parte media inferior (c1).

El índice **OTR** (mg/L.año) para cada una de las barricas B1,B2,B3 y B4, así como en la repetición del ensayo (B1 REP,B2 REP,B3 REP y B4 REP), queda reflejado en las tablas 3 y 4. El cálculo se ha realizado teniendo en cuenta la tasa en el periodo estudiado y extrapolado a un año para expresarlo en mg/L.año.

Tabla 3

OTR 1			
Barrica Sellada	Abajo C1	Arriba C2	Media
Barrica 1	22.40	19.98	21.19
Barrica 2	27.17	33.11	30.14
Barrica 3	24.00	21.30	22.65
Barrica 4	26.84	26.08	26.46
Barricas Francesas Radoux			25.11
Desviación estándar			4.02
Coeficiente de variación %			16

Tabla 4

OTR Repetición Barrica Sellada	Abajo C1	Arriba C2	Media
Barrica 1	18.16	15.76	16.96
Barrica 2	16.00	14.50	15.25
Barrica 3	18.74	11.98	15.36
Barrica 4	22.81	19.63	21.22
Barricas Francesas Radoux			17.20
Desviación estándar			2.79
Coeficiente de variación %			16

El índice OTR de la media de las cuatro barricas, es mayor en el primer ensayo (OTR=25.11) que en su repetición (OTR=17.20), confirmando de esta forma también los estudios de diversos autores (Singleton,1995; Feuillat,1996; Vivas et al,1997; Moutounet et al, 1999; Vivas et col 2003); cuanto más pujada esté la barrica, menor es la transferencia de oxígeno a través de la misma, es decir, la permeabilidad de la barrica al oxígeno, es cada vez menor.

La **variabilidad** de las lecturas es parecida en las cuatro barricas, tanto en el primer ensayo como en su repetición, a pesar de tratarse de un material natural y diferente para cada una de ellas como es la madera.

VALORACIÓN ENTRE BARRICAS SIN SELLAR Y SELLADAS:

Si se comparan los valores de la OTR para las barricas sin sellar y selladas, se puede afirmar que la transferencia de oxígeno siempre es menor en las barricas selladas, y dentro de este grupo, la transferencia de oxígeno también es menor en la repetición del ensayo.

En la tabla 5, se muestran los resultados obtenidos a partir de las OTR medias para cada barrica francesa sin sellar y selladas. Si se conoce la cantidad de oxígeno (expresado en OTR) que entra en una barrica (el que permea a través de la madera y a través de las juntas de las duelas y fondos), y la cantidad que entra cuando la barrica está sellada (sólo se valora el que permea a través de la madera), se puede

calcular la cantidad de oxígeno que entra a través de las uniones, valores bastante parecidos en tres de las cuatro barricas del ensayo.

Así se puede determinar el porcentaje de oxígeno que permea y entra a través de las uniones, para cada barrica del ensayo.

Se puede concluir, que del oxígeno que entra en una barrica, un 77% permea a través de la madera y un 23% lo hace a través de las juntas de las uniones de las duelas y de los fondos.

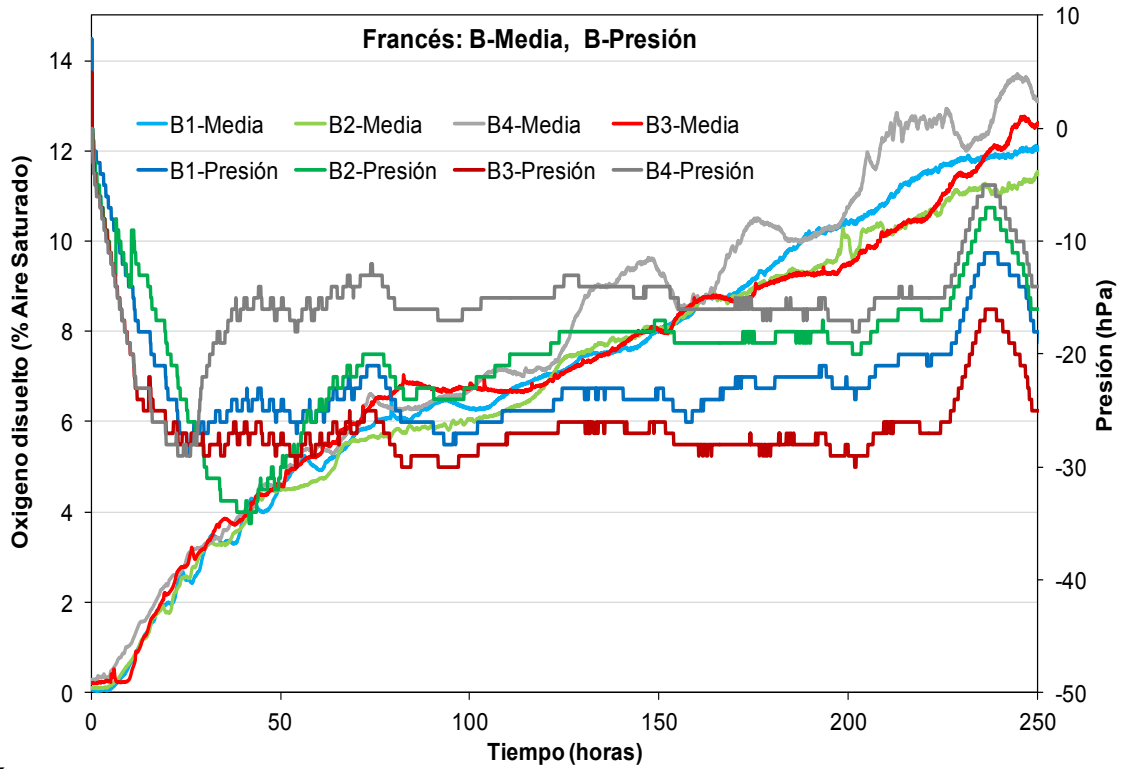
Tabla 5: Evaluación de la cantidad de oxígeno que entra en la barrica francesa por las diferentes vías posibles.

	OTR medio		Uniones	% de cada parte	
	Sin sellar	Sellada		Madera	Uniones
Barrica 1	28.59	19.08	9.52	67%	33%
Barrica 2	27.39	22.70	4.70	83%	17%
Barrica 3	24.30	19.01	5.30	78%	22%
Barrica 4	29.56	23.84	5.72	81%	19%
B.Fr. Media	27.46	21.15	6.31	77%	23%
Desv.Estándar	2.28	2.49			
C. Variación %	8	12			

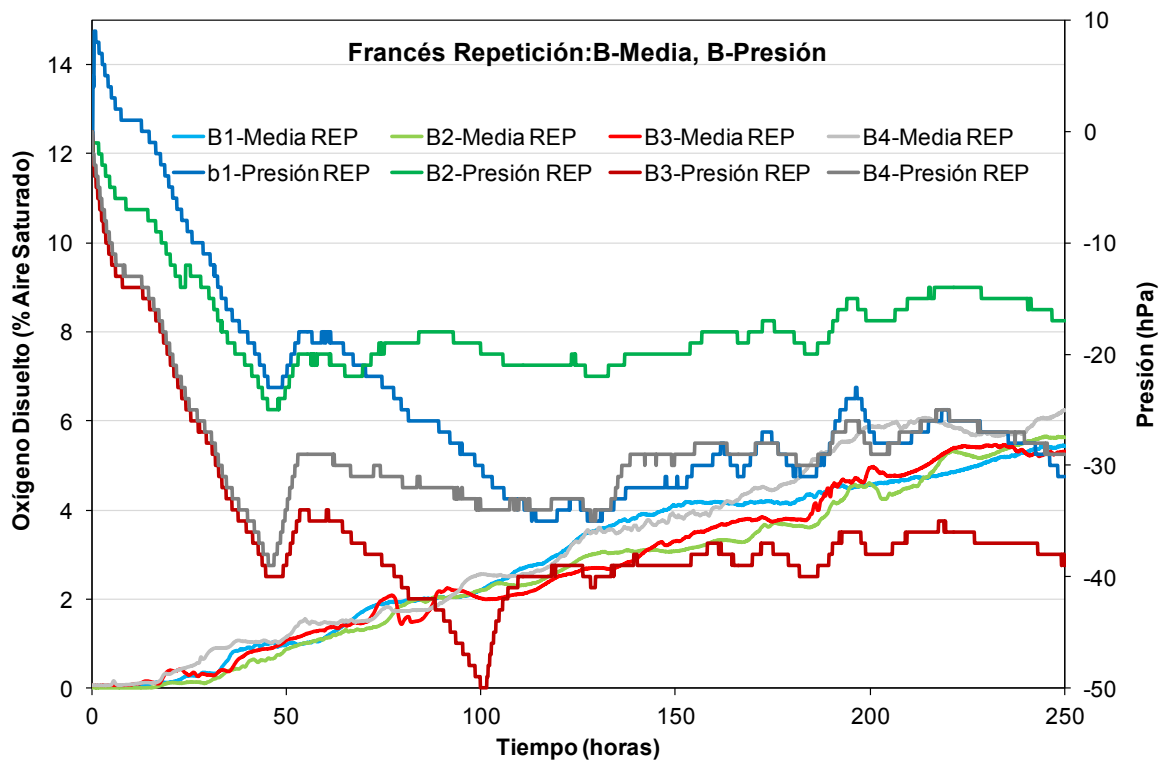
5.3. Relación entre la entrada de oxígeno en la Barrica y la depresión que se forma en su interior.

5.3.1. Barricas Francesas:

En las gráficas 1 y 2 se muestra la relación que existe entre la media de la entrada de oxígeno y la depresión que se genera en cada barrica: B1, B2, B3 y B4, así como en la repetición del ensayo: B1 REP, B2 REP, B3 REP y B4 REP.



GRÁFICA 1



GRÁFICA 2

Al cerrar herméticamente una barrica con un tapón de silicona de llave, se observa, en todas ellas, una depresión o vacío, importante.

En las barricas del ensayo (B1, B2, B3 y B4), la depresión puede llegar hasta un valor máximo de -30 ó -35 mbar en los dos días siguientes a su cerrado, manteniéndose dicha depresión hasta la rotura del cerrado o la entrada brusca del oxígeno externo.

En la repetición del ensayo (B1 REP, B2 REP, B3 REP y B4 REP) la depresión que se forma es todavía un poco mayor, llegando a valores entre -40 o incluso -50 mbar.

Se confirman los trabajos de Peterson (1976) que determinaron que la depresión formada al cerrar herméticamente una barrica podía llegar hasta valores de -175 mbar.

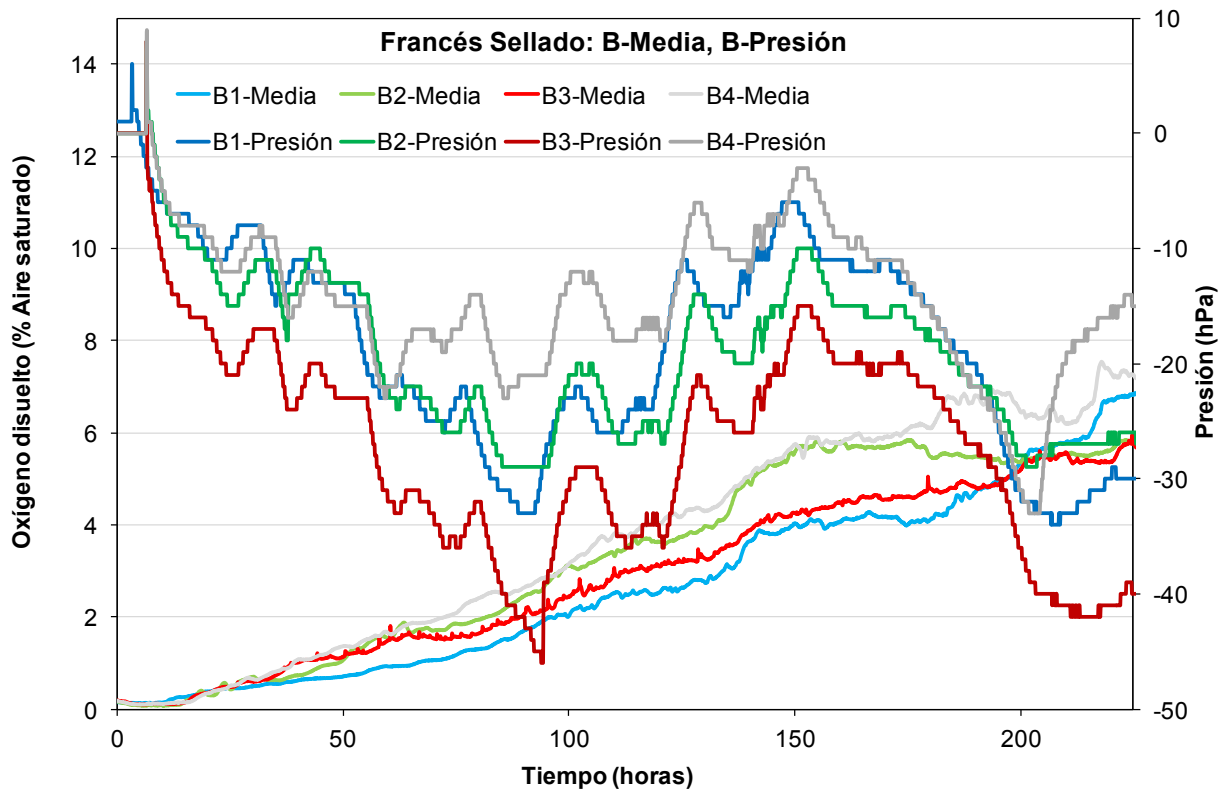
5.3.2. Barricas Francesas Selladas

En las gráficas 3 y 4 se muestra la relación que existe entre la media de la entrada de oxígeno y la depresión que se genera en cada barrica sellada B1, B2, B3 y B4, así como en la repetición del ensayo: B1 REP, B2 REP, B3 REP y B4 REP.

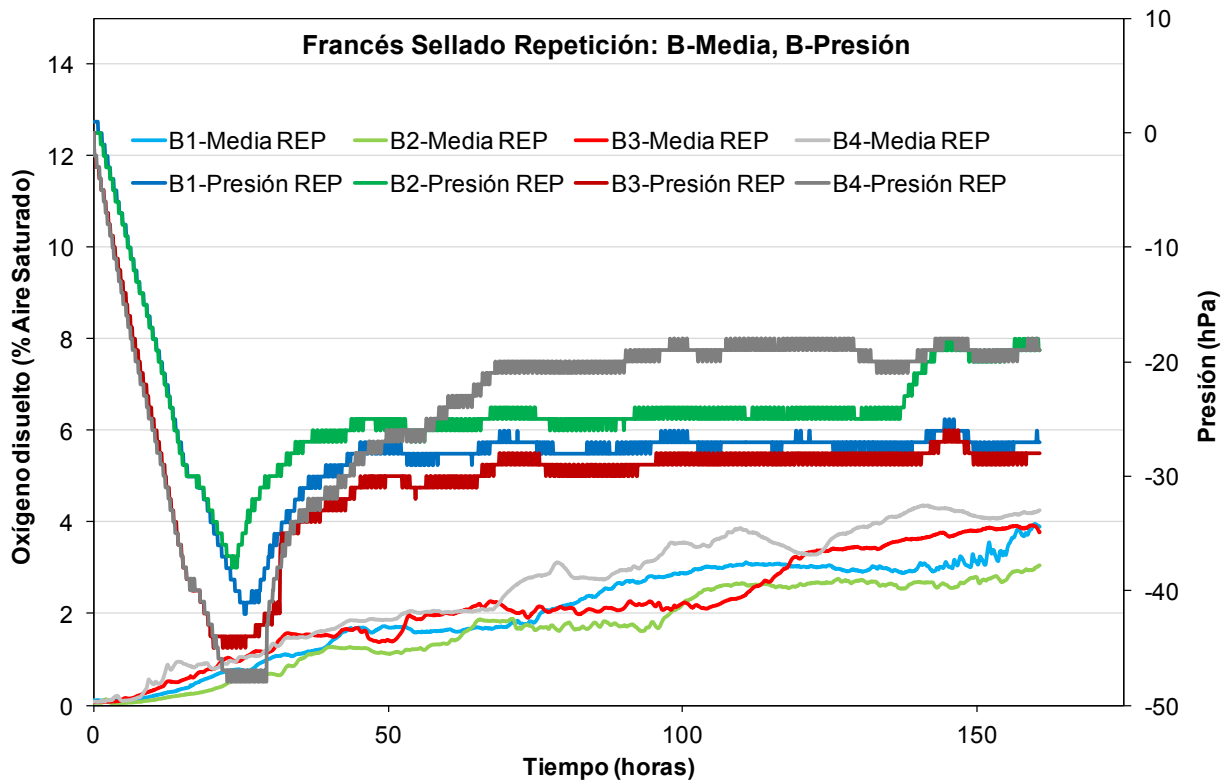
Cuando se cierra herméticamente cada barrica sellada, se genera una depresión importante en cada una de ellas.

En las barricas selladas del ensayo (B1, B2, B3 y B4), la depresión puede llegar hasta un valor máximo de -30 ó -35 mbar en los cuatro días siguientes a su cerrado hermético, produciéndose la rotura de la misma, pero volviéndose a generar posteriormente el vacío.

El comportamiento de las barricas selladas durante la repetición del ensayo refleja una gran similitud en todas ellas (B1 REP, B2 REP, B3 REP y B4 REP). Se observa una depresión máxima a las 24 horas de cerrarlas herméticamente, que llega hasta -40 ó -50 mbar; dicha vacío disminuye un poco para mantenerse constante a lo largo del ensayo en valores entorno a -20 ó -30 mbar.



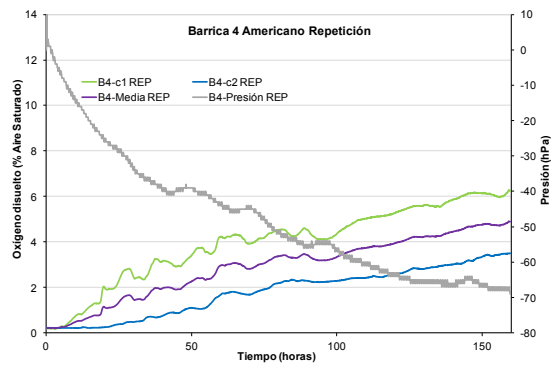
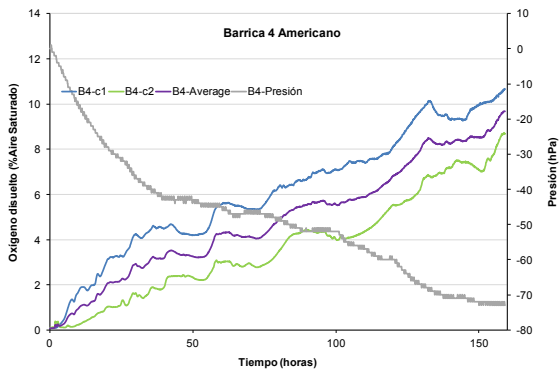
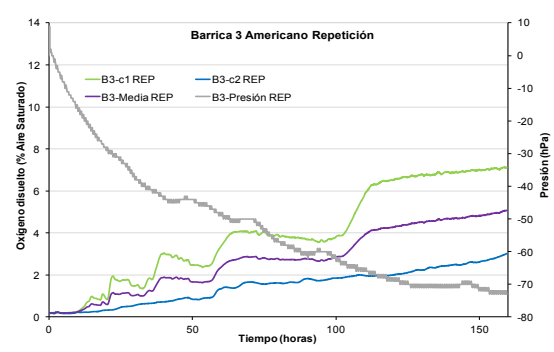
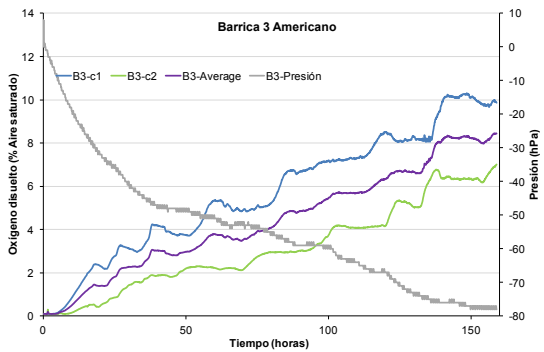
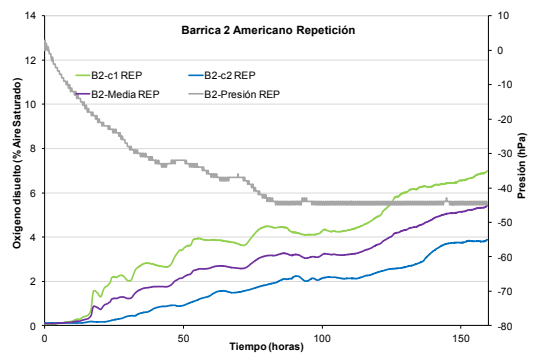
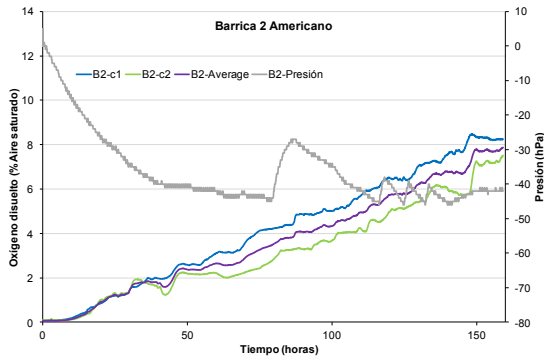
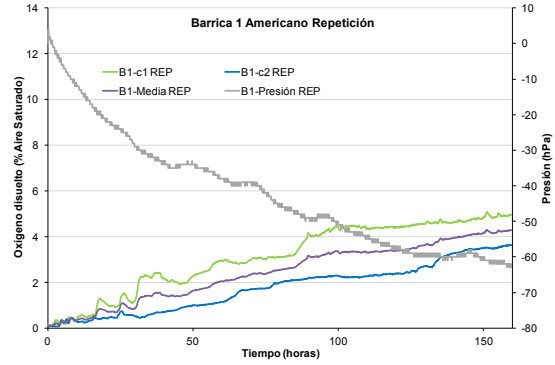
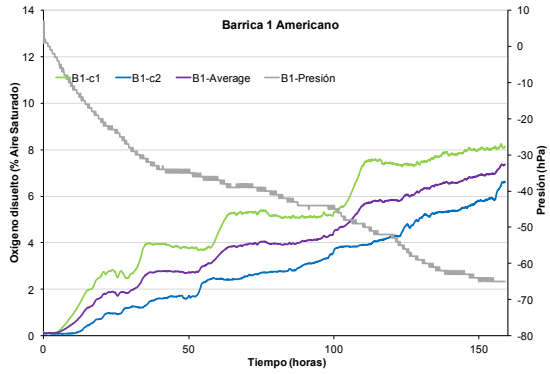
GRÁFICA 3



GRÁFICA 4

En las todas las barricas del ensayo, tanto en las selladas como en las sin sellar, se genera una importante depresión cuando se cierran herméticamente con tapón de silicona de llave. Esta depresión está relacionada con la evaporación de agua y alcohol que tiene lugar en el proceso, y con las microdeformaciones que tienen lugar en la barrica por compresión de los intersticios de las uniones entre duelas y la curvatura de los fondos, cuantificadas por Moutounet et al, 1998. Cuando la barrica ya no soporta más estas microdeformaciones, aumenta el volumen del espacio libre generado en la parte superior de la barrica, aumentando la entrada de oxígeno en la misma, definido por la tasa de transferencia de oxígeno (OTR), que presenta una gran variabilidad en función no sólo de las características propias de cada barrica (origen, usos...), sino también en función de las condiciones medioambientales de la bodega (temperatura, presión y humedad).

5.4. Medida de la Tasa de Transferencia de oxígeno en Barricas Americanas (B1, B2, B3 y B4). En las gráficas siguientes, se muestra la lectura de las sondas de oxígeno (c1 y c2) para cada una de las Barricas de Roble Americano (B1, B2, B3 y B4), así como la repetición del ensayo (B1 REP, B2 REP, B3 REP y B4 REP).



En las Barricas Americanas B2, B3, B4, la lectura de las sondas que miden la entrada de oxígeno refleja una mayor concentración del mismo en la sonda situada en la media superior (c2); en la Barrica B1, existe una mayor concentración de oxígeno en la sonda situada en la media inferior (c1).

En la repetición del ensayo, en todas las barricas, B1 REP, B2 REP, B3 REP y B4 REP, la sonda situada en la media inferior (c1), siempre es mayor que la situada en la media superior (c2).

El índice **OTR** o Tasa de Transferencia de Oxígeno a lo largo de un año expresado en mg/L.año, para cada una de las barricas (B1, B2, B3 y B4), así como en la repetición del ensayo (B1 REP, B2 REP, B3 REP y B4 REP), queda reflejado en las tablas 5 y 6.

El cálculo se ha realizado teniendo en cuenta la tasa en el periodo estudiado y extrapolado a un año para expresarlo en mg/L.año.

Tabla 5

OTR 1 Barrica Completa	Abajo C1	Arriba C2	Media
Barrica 1	35.35	29.33	32.34
Barrica 2	43.63	32.56	38.10
Barrica 3	43.56	32.11	37.84
Barrica 4	42.51	36.82	39.67
Barricas Americano			36.98
Desviación estándar			3.20
Coeficiente de variación %			9

Tabla 6

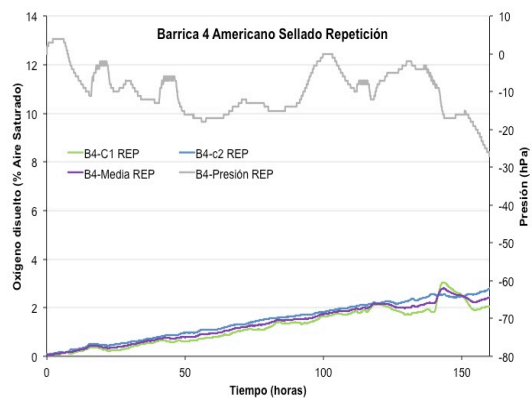
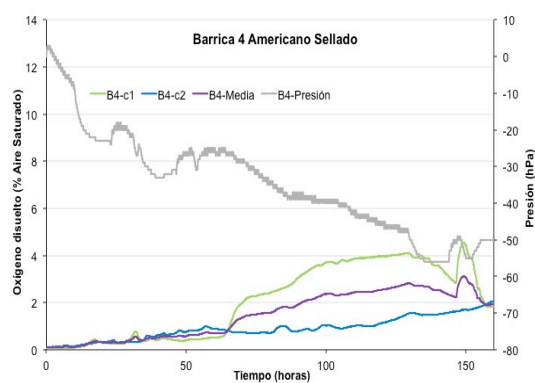
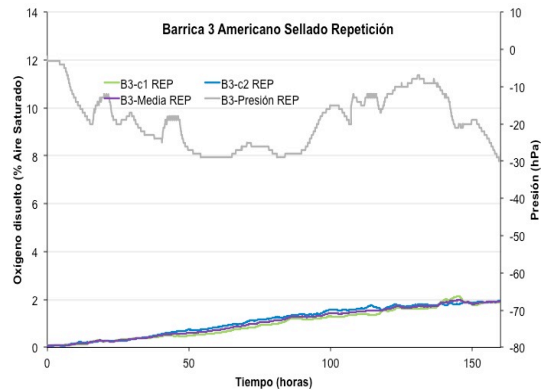
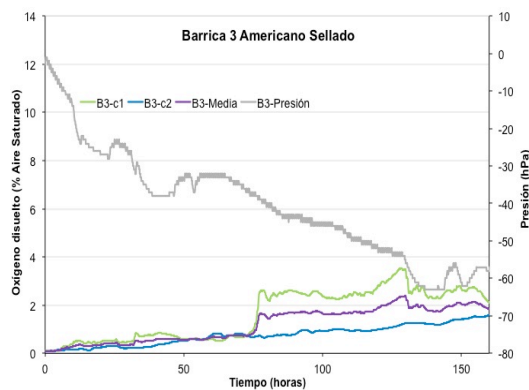
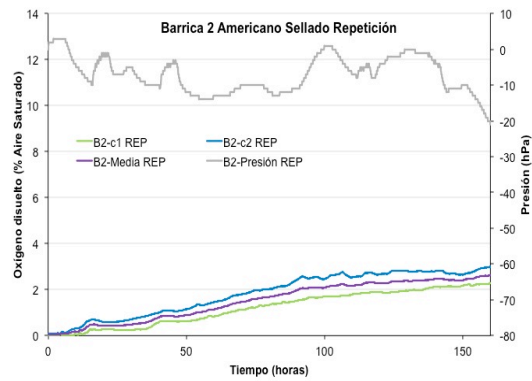
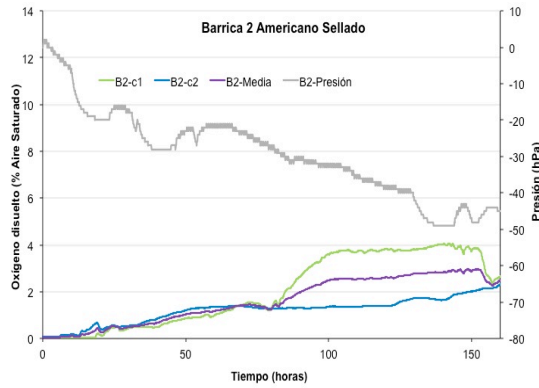
OTR Repetición Barrica Completa	Abajo C1	Arriba C2	Media
Barrica 1	25.06	17.81	21.44
Barrica 2	24.82	17.90	21.36
Barrica 3	37.36	13.55	25.46
Barrica 4	22.91	18.55	20.73
Barricas Americano			22.25
Desviación estándar			2.16
Coeficiente de variación %			10

El índice OTR (mg/L.año) de la media de las cuatro barricas, es mayor en el primer ensayo (OTR=36.98) que en su repetición (OTR=22.25), lo que confirma los estudios de diversos autores (Moutounet et al, 1999; Vivas et al, 2003); cuanto más pujada esté la barrica, es decir, cuanto más impregnada o húmeda se encuentre la madera de líquido, menor es la transferencia de oxígeno a través de la misma, es decir, la permeabilidad de la barrica al oxígeno, es menor.

La variabilidad de las lecturas es parecida en las cuatro barricas, tanto en el primer ensayo como en su repetición, a pesar de tratarse de un material natural y diferente para cada una de ellas como es la madera.

5.5. Medida de la Tasa de Transferencia de oxígeno en Barricas Americanas Selladas (B2, B3 y B4):

En las gráficas siguientes, se muestra la lectura de las sondas de oxígeno (c1 y c2) para cada una de las Barricas de Roble Americano Sellado (B2, B3 y B4), así como la repetición del ensayo (B2 REP, B3 REP y B4 REP).



En las **Barricas Americanas Selladas** (B2, B3 y B4), la lectura de las sondas que miden la entrada de oxígeno, reflejan una mayor concentración del mismo en la sonda situada en la parte media inferior (c1) que en la media superior (c2).

En la repetición del ensayo (B2 REP, B3 REP y B4 REP), la concentración del oxígeno siempre es mayor en la sonda situada en la media inferior (c1).

El índice **OTR** (mg/L.año) para cada una de las barricas B2, B3 y B4, así como en la repetición del ensayo (B2 REP, B3 REP y B4 REP), queda reflejado en las tablas 8 y 9.

El cálculo se ha realizado teniendo en cuenta la tasa en el periodo estudiado y extrapolado a un año para expresarlo en mg/L.año.

Tabla 8

OTR 1 Barrica Sellada	Abajo C1	Arriba C2	Media
Barrica 2	30.81	6.62	18.72
Barrica 3	20.34	6.73	13.54
Barrica 4	33.07	6.62	19.85
Barricas Americano			17.37
Desviación estándar			3.36
Coeficiente de variación %			19

Tabla 9

OTR Repetición Barrica Sellada	Abajo C1	Arriba C2	Media
Barrica 2	13.72	17.11	15.42
Barrica 3	10.72	11.38	11.05
Barrica 4	12.77	13.81	13.29
Barricas Americano			13.25
Desviación estándar			2.18
Coeficiente de variación %			16

El índice OTR de la media de las tres barricas, es mayor en el primer ensayo (17.37) que en su repetición (13.25), confirmando de esta forma también los estudios de diversos autores (Moutounet et al, 1999; Vivas et col, 2003); cuanto más pujada esté la barrica, menor es la

transferencia de oxígeno a través de la misma, es decir, la permeabilidad de la barrica al oxígeno, es cada vez menor.

La **variabilidad** de las lecturas es parecida en las cuatro barricas, tanto en el primer ensayo como en su repetición, a pesar de tratarse de un material natural y diferente para cada una de ellas como es la madera.

VALORACIÓN ENTRE BARRICAS SIN SELLAR Y SELLADAS:

Si se comparan los valores de la OTR para las barricas sin sellar y selladas, se puede afirmar que la transferencia de oxígeno siempre es menor en las barricas selladas, y dentro de este grupo, la transferencia de oxígeno también es menor en la repetición del ensayo.

En la tabla 10, se muestran los resultados obtenidos a partir de las OTR medias para cada barrica americana sin sellar y selladas. Si se conoce la cantidad de oxígeno (expresado en OTR) que entra en una barrica (el que permea a través de la madera y a través de las juntas de las duelas y fondos), y la cantidad que entra cuando la barrica está sellada (sólo se valora el que permea a través de la madera), se puede calcular la cantidad de oxígeno que entra a través de las uniones, valores parecidos en las tres barricas del ensayo.

Así se puede determinar el porcentaje de oxígeno que permea y entra a través de las uniones, para cada barrica del ensayo.

Se puede concluir, que del oxígeno que entra en una barrica, un 52% permea a través de la madera y un 48% lo hace a través de las juntas de las uniones de las duelas y de los fondos. En este caso, el domado de las duelas y fondos, propio de cada fabricante, interviene de forma determinante en la entrada de oxígeno.

Tabla 10: Evaluación de la cantidad de oxígeno que entra en la barrica americana por las diferentes vías posibles.

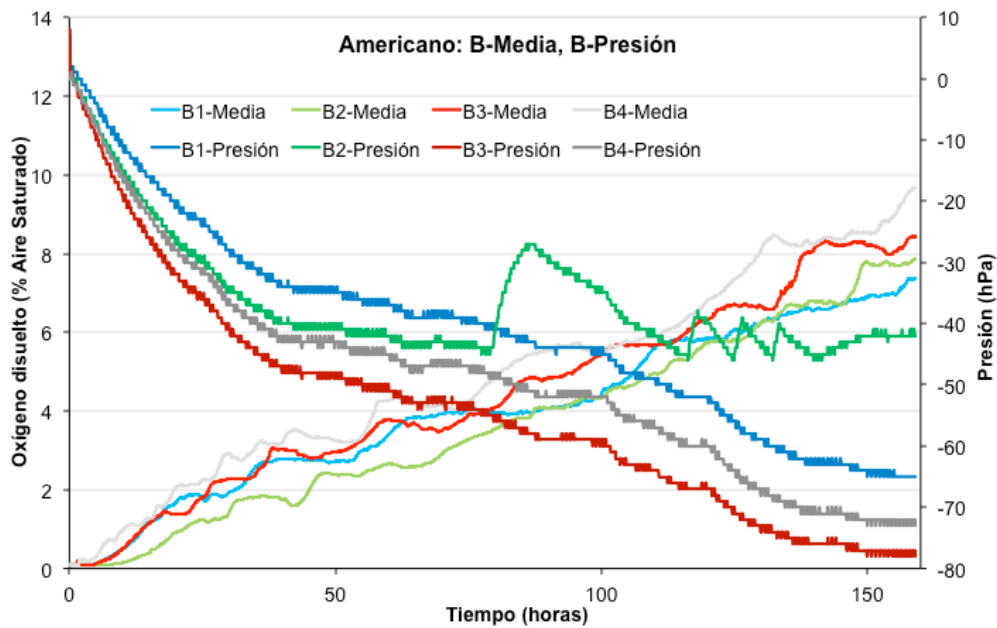
	OTR medio	OTR medio		% de cada parte			
				Sin sellar	Sellada	Uniones	Madera
Barrica 1	26.89						
Barrica 2	29.73	17.07	12.66	57	43		
Barrica 3	31.65	12.29	19.35	39	61		
Barrica 4	30.20	16.57	13.63	55	45		
B.Fr. Media	29.61	15.31	15.22	50	50		
Desv.Estándar	1.99	2.62	3.62				
C. Variación %	7	17	24				

5.6. Relación entre la entrada de oxígeno en la Barrica y la depresión que se forma en su interior:

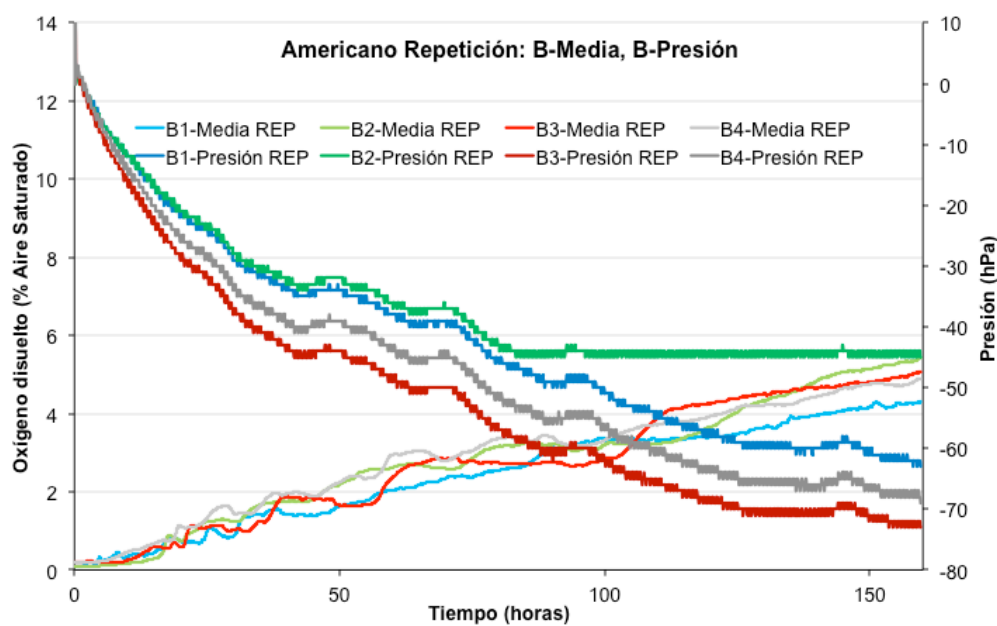
5.6.1. Barricas Americanas:

En las gráficas 5 y 6 se muestra la relación que existe entre la media de la entrada de oxígeno y la depresión que se genera en cada barrica: B1, B2, B3 y B4, así como en la repetición del ensayo: B1 REP, B2 REP, B3 REP y B4 REP.

Gráfica 5



Gráfica 6



Cuando se cierra herméticamente una barrica con un tapón de silicona de llave, se observa en todas ellas una depresión importante que coincide con la entrada de oxígeno del exterior.

En el primer ensayo, en tres de las cuatro barricas (B1, B3 y B4), la tendencia de la depresión que se genera es muy similar, alcanzando valores importantes de depresión comprendidos entre -65 y casi -80 mbar. En la barrica B2, se produce la rotura de la depresión en un momento dado aunque se mantiene el valor de la depresión en alrededor de -40 mbar.

En la repetición del ensayo, para las mismas tres barricas de antes (B1, B3 y B4), la tendencia a la depresión es también grande aunque un poco menor, comprendida entre -65 y -75 mbar. En la barrica B2, la tendencia a la depresión se para en un momento determinado para seguir manteniéndose constante en alrededor de -45mbar.

Se confirman los trabajos de Peterson 1976, que determinaron que la depresión formada al cerrar herméticamente una barrica podía llegar hasta valores de -175 mbar.

5.6.2. Barricas Americanas Selladas:

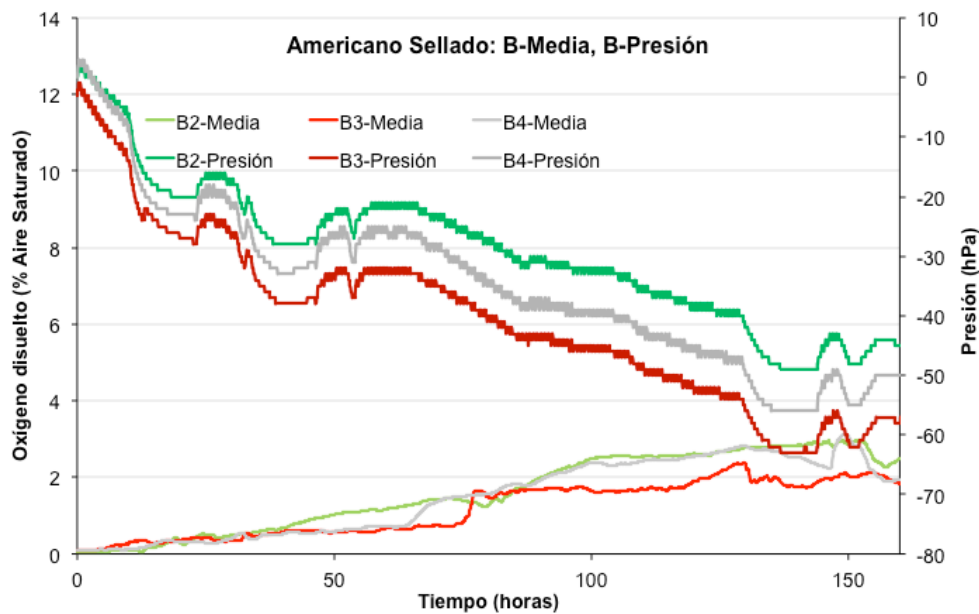
En las gráficas 7 y 8 se muestra la relación que existe entre la media de la entrada de oxígeno y la depresión que se genera en cada barrica sellada B2, B3 y B4, así como en la repetición del ensayo: B2 REP, B3 REP y B4 REP.

Cuando se cierra herméticamente cada barrica sellada, se genera una depresión importante en cada una de ellas.

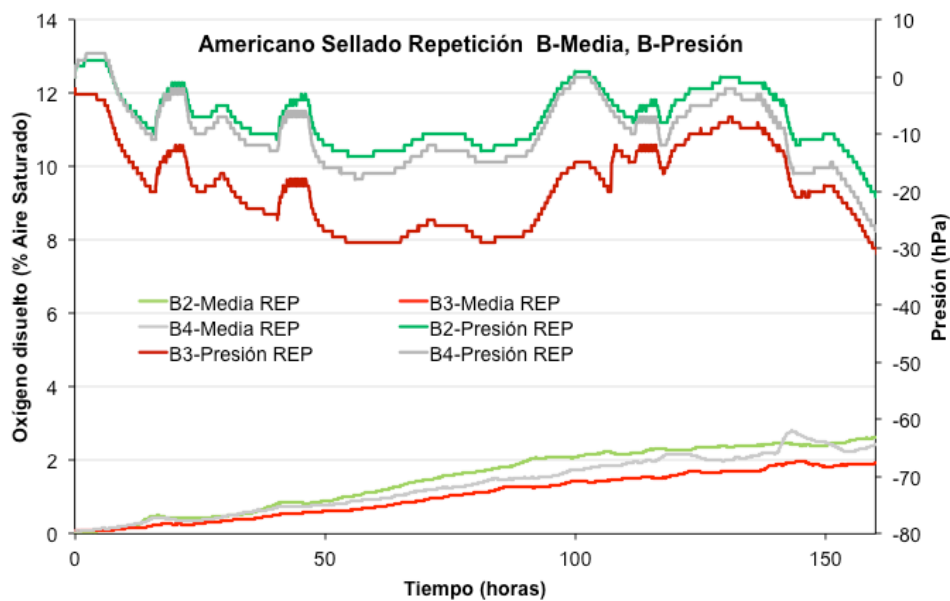
En las barricas selladas del ensayo (B2, B3 y B4), la depresión puede llegar hasta valores comprendidos entre -45 y -60 mbar, produciéndose la rotura de la misma, pero volviéndose a generar posteriormente el vacío.

En la repetición del ensayo (B2 REP, B3 REP y B4 REP), también se genera una depresión al cerrar herméticamente la barrica aunque en este caso sólo se llegan a valores máximos comprendidos entre -20 y -30 mbar.

Gráfica 7



Gráfica 8



En las todas las barricas del ensayo, tanto en las selladas como en las sin sellar, se genera una importante depresión cuando se cierran herméticamente con tapón de silicona de llave. Esta depresión está relacionada con la evaporación de agua y alcohol que tiene lugar en el proceso, y con las microdeformaciones que tienen lugar en la barrica por compresión de los intersticios de las uniones entre duelas y la curvatura de los fondos.

En las Barricas americanas se alcanzan valores muy altos de depresión hasta casi los -80 mbar acompañados de entradas de oxígeno pequeñas.

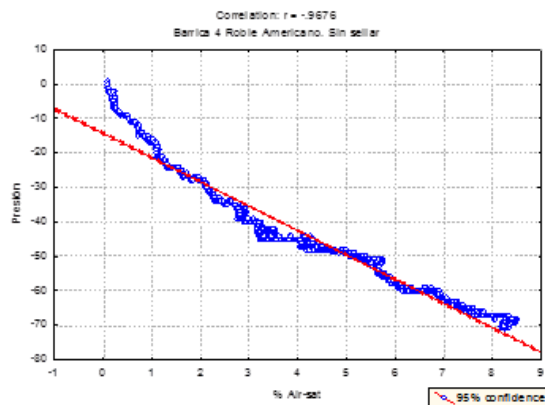
5.7. Coeficientes de correlación:

La tabla 11 recoge los coeficientes de correlación calculados entre el oxígeno que entra en la barrica y la depresión que se genera en su interior. Los resultados indican que existe una correlación estadísticamente significativa entre ambas variables, y que en algunos casos es muy elevada (gráfica 9 y 10). En otros casos no se ha encontrado una elevada correlación debido a que en el periodo estudiado, las diferentes roturas de la depresión dan lugar a subidas y bajadas de la depresión, que no se corresponden con las variaciones en el oxígeno disuelto.

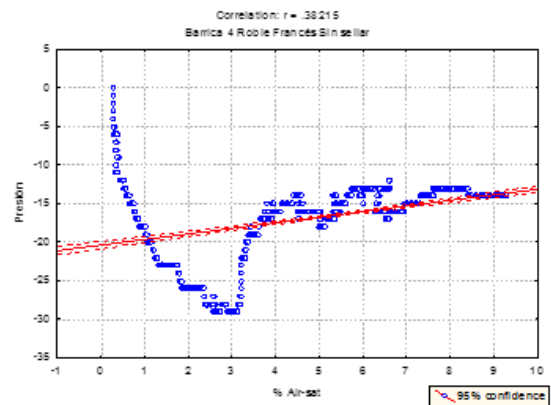
Tabla 11

Barricas Francesas	Sin sellar	Sin sellar repetición	Sellada	Sellada repetición
Barrica 1	-0.5354	-0.9146	-0.3584	-0.2082
Barrica 2	-1.2044	-0.6277	-0.5178	-0.1347
Barrica 3	-0.6417	-0.7946	-0.4496	-0.0857
Barrica 4	-0.3821	-0.6722	-0.1099	+0.4891
Barricas Americanas	Sin sellar	Sin sellar repetición	Sellada	Sellada repetición
Barrica 1	-0.9808	-0.9768		
Barrica 2	-0.6451	-0.9337	-0.8951	+0.0820
Barrica 3	-0.9612	-0.9424	-0.8896	+0.1233
Barrica 4	-0.9676	-0.9808	-0.8923	+0.0126

Gráfica 9



Gráfica 10



6. CONCLUSIONES:

- El oxígeno forma parte del vino en todas sus etapas, por lo que es imprescindible cuantificarle durante la crianza tradicional en barricas para poder predecir la evolución del mismo.
- Se puede cuantificar la entrada de oxígeno en una barrica mediante la medida de la Tasa de Transferencia de Oxígeno (OTR) en una disolución hidroalcohólica al 15%.
- Independientemente del origen de la madera (francés o americano), al cerrar herméticamente una barrica con tapón de silicona, se produce una entrada de oxígeno desde el exterior, siempre en mayor cantidad cuanto menos pujada se encuentre la barrica.

La variabilidad es parecida a pesar de ser la madera un material natural y diferente en todas las barricas.

- Cuando se sellan las juntas de las uniones de las duelas y los fondos de las barricas, la cantidad de oxígeno que entra en la misma siempre es menor que en la barrica sin sellar.
- Del estudio de las barricas sin sellar y selladas, se puede conocer la cantidad de oxígeno que permea a través de la madera y el que entra a través de las uniones de fondos y duelas. Estos valores son diferentes según el origen del roble y sus características propias.
- La metodología seguida en el domado de las duelas y el montado de los fondos es un factor importante a tener en cuenta en la cuantificación del OTR.
- La depresión que se genera al cerrar herméticamente una barrica es un mecanismo complejo relacionado por una parte con la evaporación de agua y alcohol que tiene lugar dentro de la barrica, y por otra, con la entrada de oxígeno del exterior cuantificada por el OTR.

Dicho vacío afecta al OTR pero no de forma determinante, aunque existe una correlación estadísticamente significativa entre ambas variables.

- En una crianza tradicional en barricas de roble, no sólo es importante conocer el aporte tánico y organoléptico que la madera hace en el vino, sino que además conocer el OTR de cada barrica nos permitiría elegir las mismas en función de las necesidades y características propias que se quieran dar al vino.

7. BIBLIOGRAFIA:

- **Adoua R, Mietton-Peuchot M, Milisic V. 2010.** Modelling of oxygen transfer in wines. *Chemical Engineering Science*, 65, 5455-54693, 2010.
- **Akita K, Yoshida F. 1973.** Gas hold-up and volumetric mass transfer coefficient in bubble columns. *Industrial Engineering Chemical Process Design and Development* 12:76-80.
- **Apetrei I.M, Rodríguez-Méndez M.L, Apetrei C, Nevares I, del Alamo M, de Saja J.A. 2012.** Monitoring of evolution during red wine aging in oak barrels and alternative method by means of an electronic panel test. *Food Research International*. Vol. 45, pp. 244-249. ISSN 0963-9969.
- **Atanasova V, Fulcrand H, Cheynier V & Moutounet M. 2002.** Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making. *Analytica Chimica Acta*, 458(1), 15-27.
- **Behkish A y col. 2002.** Mass transfer characteristics in a largescale slurry bubble column reactor with organic liquid mixtures. *Chemical Engineering Science*, 57:3307-3324.
- **Boidron J.N, Chatonnet P, Pons M. 1998.** Influence du bois sur certaines substances odorants des vins. *Connaissance Vigne et Vin* 1998, 22 (4), 275-294).
- **Boulet et al. 2004.** Les apports d'oxygène au cours des traitements des vins. Bilan des observations sur sites. *Rev.Fr. Oenol.* 205, 25-33.
- **Boulet JC et Moutounet M, 1998.** Micro-oxygénation des vins. *Oenologie fondements scientifiques et technologiques*. Flanzly C, 1044-1048. Ed. Lavoisier TEC & DOC, Paris.
- **Castellari M, Simonato B, Torielli GB, Spinelli P, Ferrarini R. 2004.** Effects of different enological treatments on dissolved oxygen in wines. *Italian Journal of Food Science* 2004 16 (3), 387-396.
- **Chandra Khoe, Sanchari Chowdhury, Venkat R.Bhethanabotla and Rajan Sen. 2010.** Measurement of Oxygen Permeability of Epoxy. *ACI Materials Journal*. March-April 2010.

- **Chatonnet P and Dubourdieu D. 1998.** Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*) for production of barrels used in barrel aging of wines. *Am. J.Enol. Vitic.* 49:79-85.
- **Chiciuc I, Farines V, Mietton-Peuchot M. Devatine A. 2010.** Effect of wine properties and operating mode upon efficiency of mass transfer during micro-oxygenation. *International Journal of Food Engineering*, vol 6 (6), 9, 2010.
- **Clark LC, Wolf R, Granger D, Taylor Z. 1953.** Continuous recording of blood oxygen tensions by polarography. *Journal of Applied Physiology*.6, 189-193.
- **Del Álamo M & Nevares I. 2011.** La transferencia de oxígeno en las barricas de roble hacia el vino. Actualización del estado del arte. XIII Congreso Latinoamericano de Viticultura y Enología. Ponencia Invitada.
- **Del Álamo M, Nevares I, Gallego L, Fernández de Simón B, Cadahía E. 2010.** Micro-oxygenation strategy depends on origin and size of oak chips or staves during accelerated red wine aging. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 660, pp.92-101.
- **Del Álamo M, Nevares I, Cárcel L.M. 2006.** Redox potential evolution during red wine aging in alternative systems. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 563, pp. 223-228.ISSN 0003-2670.
- **Devatine A, Chiciuc I, Mietton-Peuchot M. 2011.** The protecting role of dissolved carbon dioxide against wine oxidation: a simple and rational approach. *Journal International des Sciences de la vigne et du vin*, 45, n°3, 189-197, 2011.
- **Devatine A, Poupot C, Mietton-Peuchot M. 2010.** Mesure de l'oxygène dissous. Chapitre d'ouvrage "oxygène et vin: du rôle de l'oxygène à la technique de micro-oxygénation", 237-249, juin 2010.
- **Devatine A, Mietton-Peuchot M. 2009.** A mathematical approach for oxygenation using microbubbles. Application to the micro-oxygenation of wine. *Chemical Engineering Science*, 62, 1909-1917, 2009.
- **Devatine A, Chiciuc I, Poupot C, Mietton-Peuchot M. 2007.** Micro-oxygenation of wine in presence of dissolved carbon dioxide. *Chemical Engineering Science*, 62, 4579-4588, 2007.
- **Ercoli G, Cavini F. 2008.** Ossigeno e legni alternativi alla barrique. In edizioni, P. Ossigeno e Vino. Florència, 2008: pp. 105-117.

- **Fabre S. 1994.** Destination de l'oxygène consommé par le vin. *Revue Française des Oenologues*. N° 71, 23-26.
- **Farines V, Hebrard G, Poupot C, Painmanakul P, Mietton-Peuchot M. 2005.** Transfert d'oxygène dans les vins et les moûts. *Récents Progrès en Génie des Procédés* 92.
- **Feuillat F. 1996.** Contribution à l'étude des phénomènes d'échanges bois/vin/atmosphère à l'aide d'un "fût modèle". Relation avec l'anatomie du bois de chêne (*Quercus robur* L./*Quercus petraea* Liebl.). Thèse de doctorat, ENGREF Nancy.
- **Feuillat F, Perrin J, Keller R. 1994.** Simulation expérimentale de l'interface tonneau: mesure des cinétiques d'imprégnation du liquide dans le bois et d'évaporation de surface. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* 1994; 28 (3): 227-245.
- **Fornairon C, Mazauric J.P, Salmon J.M, Moutounet M. 1999.** Observations sur la consommation de l'oxygène pendant l'élevage des vins sur lies. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 1, n° 79-86.
- **Frolov-Bagree, 1951.** Oxígeno y barrica. Estado actual del conocimiento. *Revista ACENOLOGIA*. Número 131. Junio de 2012.
- **García-Ochoa y col. 1997.** Hydrodynamics and mass transfer in a suspended solid bubble column with polydispersed high density particles. *Chemical Engineering Science* 52: 3827-3834.
- **Gay M, Apetrei C, Nevares I, del Alamo M, Zurro J, Prieto N, De Saja J.A, Rodríguez-Méndez M.L. 2010.** Application of an electronic tongue to study the effect of the use of pieces of wood and micro-oxygenation in the aging of red wine. *Electrochimica Acta*. Vol. 55, pp. 6782-6788. ISSN. 0013-4686.
- **Glories Y, Vivas N. 1994.** Les besoins en oxygène des vins rouges. INRA-VITI 94, Bordeaux, 50-53.
- **Glories Y. 1991.** La Maturation et la qualité des raisins noirs. Le point sur la vinification en rouge. Rapport CIVB 1991, info, Bordeaux.
- **Glories Y. 1990.** L'oxygène et l'élevage des vins en barriques. *Rev. Fr. Oenol.*, 124, 91-97.
- **Glories Y et Bondet de la Bernardie C, 1990.** L' évolution des composés phénoliques dans les vins rouges. In *actualité Oenologiques* 89. Dupond Paris, pag.398.

- **Glories Y, Zamora F. 1990.** L'étude des facteurs dont dépend le potentiel d'oxydo-réduction du vin. Compte rendu d'activité de l'Institut d'Oenologie. Ed. SPEI, Paris, pp.95-96.
- **Glories Y. 1978.** Recherches sur la matière colorante des vins rouges. Thèse de doctorat des sciences, Université de Bordeaux II.
- **Gourich B. 2006.** Analyse et étude comparative des performances hydrodynamiques et de transfert gaz-liquide dans trois types de réacteurs polyphasiques: colonne à bulles, airlift rectangulaire et émulsair. Thèse de doctorat d'état présentée à l'Université de Rabat le 29 mai 2006, 215 pag.
- **Hikita H y col. 1981.** The volumetric mass transfer coefficient in bubble columns. Chemical Engineering Journal 22, 61-67.
- **Keller R, 1992.** Les chênes dans le monde. Les chênes de tonnellerie de France: Quercus petrae et Quercus robur. Le bois et la qualité des eaux-de-vie, Numéro spécial de Connaissance de la Vigne et du Vin. 7-28.
- **Kelly M, Wollan D. 2003.** Micro-oxygenation of wine in barrels. Australian & New Zealand Grapegrower and Winemaker 2003; 473a: 29-32.
- **Lemaire T. 1995.** La microoxygenación de los vinos. Diploma Nacional de Enología. E.N.S.A. Montpellier.
- **Lewis WK et Whitman WG. 1924.** Principles of gas absorption. Ing. End. Chem., 16 (12):1215-1220.
- **Lopez P. 2005.** Etude des phénomènes oxydatifs pendant le vieillissement en bouteille. Rôle de l'obturateur. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 2.
- **Moutounet M et Mazauric J.P. 2001.** L'oxygène dissous dans les vins. Revue Française d'Oenologie - janvier/février 2001 - N° 186, pp 12-15.
- **Moutounet M et al. 2000.** Micro-oxygenation des vins. Principe et applications technologiques in V^{ème} symposium d'oenologie de Salice de Terme, Salice de Terme, Italie.
- **Moutounet M, Mazauric J.P. 1999.** Dosage de micro-quantités d'oxygène dans les vins. Feuilles Verts de l'OIV, n°1085.
- **Moutounet M, Puech J.L, Keller R, Feuillat F, 1999.** Les caractéristiques du bois de chêne en relation avec son utilisation en oenologie. Le phénomène de

duraminisation et ses conséquences. Revue Française d'OEnologie,174, 12-17.

- **Moutounet M, Mazauric J.P, Saint-Pierre B, Hanock J.F. 1998.** Echanges gazeux des vins logés en barriques. J. Sci. Tech. Tonnellerie vol.4, pp 115-146.
- **Moutounet M, Ducournau P, Chassin M, Lemaire T. 1995.** Appareillage d'apport d'oxygène aux vins. Son intérêt technologique. -In:OEnologie 95. Ed.411-414. Tec&Doc- Lavoisier Tech, Paris.
- **Moutounet M, Mazauric J.P, Saint-Pierre B, Micaleff J, Sarris J. 1994.** Les causes et les conséquences de microdéformations des barriques au cours de l'élevage des vins. Rev. Fr. Oenol., 74, pp 34-39.
- **Moutounet M, Rabier PH, Sarni F, Scalbert A. 1992.** Les tanins du bois de chêne. Les conditions de leur présence dans les vins. 108 Bulletin de l'OIV, 2000, pp. 827-828.
- **Moutounet M, Rgaud J, Souquet J.M, Cheynier V. 1990.** Influence de quelques paramètres sur l'oxydation des moûts de raisins. Interprétations technologiques. Revue Française d'OEnologie 124, 32-38.
- **Moutounet M et al. 1989.** Analysis by HPLC of extractable substances in oak wood. Application to a Chardonnay wine. Sci. Aliments 9, 35-51.
- **Nevarés I, Del Alamo M, Gonzalez-Muñoz C. 2010.** Dissolved oxygen distribution during micro-oxygenation. Determination of representative measurement points in hydroalcoholic solution and wines. Journal Analytica Chimica Acta. Vol. 660, pag.232-239.
- **Nevarés I, del Alamo M. 2008.** Measurement of dissolved oxygen during red wines tank aging with chips and micro-oxygenation. Analytica Chimica Acta, 621: 68-78.
- **Pasteur L. 1873.** Etudes sur le vin: ses maladies, causes qui les provoquent, procédés nouveaux pour les conserver et pour les vieillir. Imprimerie Royale (eds) Paris 264 p.
- **Peterson R.G. 1976.** Formation of reduced pressure in barrels during wine aging. American Journal of Enology and Viticulture 1976; 27(2): 80-81.
- **Pontallier P. 1981.** Recherche sur les conditions d'élevage des vins rouges. Rôle des phénomènes oxydatifs. Thèse Université de Bordeaux.

- **Prillinger.1965.** Oxígeno y barrica. Estado actual del conocimiento. Revista ACENOLOGIA. Número 131. Junio de 2012.
- **Ribereau-Gayon J. 1933.** Contribution à l'étude des oxidations et réductions dans les vins. Thèse Ed. Delmas Bordeaux.
- **Ribereau-Gayon J. 1931.** Contribution à l'étude des oxidations et réductions dans les vins. Thèse Sc. Phy. Bordeaux, et 2^{ème} edition (1933).
- **Ribereau-Gayon P, Dubourdiu D, Doneche B & Lonvaud A. 1998.** Traité d'oenologie, Tome I: Microbiologie du vin. Vinifications.
- **Ribereau-Gayon P, Glories Y, Maujean A & Dubourdiu D. 1998.**Traité d'oenologie, Tome II: Chimie du vin. Stabilisation et traitement.
- **Ribereau-Gayon J, Peynaud E. 1961.** Traité d'oenologie, Tome II.
- **Ribereau-Gayon P, Dubourdiu D, Dôneche B, Lonvaud A. 2004.** Traité d'oenologie: Tome 1, Microbiologie du vin. Vinifications. Editeur Dunod, pag.661.
- **Ribereau-Gayon P, Glories Y, Maujean A, Dubourdiu D. 2004.** Traité d'oenologie: Tome 2, Chimie du vin, Stabilisation et traitement. . Editeur Dunod, pag 566.
- **Ribereau-Gayon J, Peynaud E, Ribereau-Gayon P, Sudraud P. 1976.** Sciences et techniques du vin. Tome 3: Vinifications. Transformations du vin. 2^a ed. Dunod.Paris.1976. Pag.618-716.
- **Sablayrolles J.M, Salmon J.M, Barre P. 1995.** Sluggish and stuck wine fermentation. Effectiveness of ammoniacal nitrogen and oxygen additions. Lallemand-Research Meeting. Geisenheim.
- **Sablayrolles J.M. 1990.** Description of alcoholic fermentation kinetics: its variability and interest. Am J Enol Vitic, 41 (4): 319-324.
- **Saint-Cricq de Gaulejac et al, 1998.** Les ellagitanins du bois et le potencial redox des vins. Revue Française d'Oenologie, numero 193.
- **Salmon JM. 2006.** Interactions between yeast, oxygen and polyphenols during alcoholic fermentations: Practical implications, LWT-Food Science and Technology, 39, 9, 959-965.
- **Salmon J. M, Fornairon-Bonnefond C, Mazauric J.P. 2002.** Interactions between wine lees and polyphenols: Influence on oxygen consumption capacity during simulation of wine aging. Journal of Food Science. Vol. 67, pag.1604-1609.

- **Salmon J.M, Fornairon-Bonnefond C, Mazauric J.P, Moutounet M. 2000.** Oxygen consumption by wine lees: Impact on lees integrity during wine ageing. *Food Chemistry*. Vol. 71, pag.519-528.
- **Samenenko, Frolova, Kroitor, Krolenko. 1979.** Sur la pénétration de l'oxygène à travers le bois de chêne. *Sadovod.Vinograd.Vinod.Moldavii*, 34,38-40.
- **Silva Ferreira AC, Guesdes de Pinho P, Rodrigues P, Hogg T. 2002.** Kinetics of oxidative degradation of white wines and how they are affected by selecte technological parameters. *J. Agric. Food Chem.* 2002, 50, 5919-5924.
- **Singleton V.L. 1995.** Maturation of Wines and Spirits: Comparisons, Facts, and Hypotheses. *Am J Enol Vitic* 1995; 46 (1): 98-115.
- **Singleton V.L. 1989.** Browning and oxidation of musts and wines. *Proc.4th Ann. Midwest Regional Grape and Wine Conf.* 4: 87-93.
- **Singleton V.L. 1987.** Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines and model systems: observations and practical implications. *Am. J. Enol. Vitic.* , 38, 69-77.
- **Singleton V.L. 1982.** Oxydation of wine. *Proceedings of the international symposium, Oxford University*, 1-13.
- **Singleton VL. 1979.** Oxidations of wines.I young white wines periodically exposed to air. *Am. J. Enol. Vitic.* 30:49-54.
- **Singleton VL. 1974.** Some aspects of wooden container as a factor in wine maturation of wine making. *ACS*, 137. Webb, A.D. (Ed.), 311 pag.
- **Strehaiano. 1990.** La biosynthèse des acides gras et des sterols. In *actualités oenologiques 1990*. Eds.P.Ribereau-Gayon and A. Lonvaud.Dunod. Paris.pp.281-286.
- **Vidal J. CI et Moutounet M. 2006.** Monitoring of oxygen in the gas and liquid phases of bottles of wine at bottling and during storage. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*. Vol.40, pag. 35-45.
- **Vidal J, Citoitot C, Boulet J.CI, Moutounet M. 2004.** Comparison of methods for measuring oxygen in the headspace of a bottle of wine. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*. Vol 38, pag. 191-200.
- **Vivas N. 2000.** Influence of ellagitannins in oxidoreduction reactions was particularly studied. *Bulletin O.I.V.*, 2000, vol. 73, nj 827-828, pp. 79-108.

- **Vivas N. 1999.** Acquisitions récentes sur l'oxydo-réduction des vins rouges lors de leur élevage. *Revue des Oenologues*. Vol. 26. N° 90, pag. 15-20.
- **Vivas N. 1997.** Recherches sur la qualité du chêne français de tonnellerie (*Q. petraea*, *Q. robur*) et sur les mécanismes d'oxydoréduction des vins rouges au cours de leur élevage en barriques. Thèse Doctorat. Université de Bordeaux II.
- **Vivas N. 1995.** Sur la notion de grain en tonnellerie. *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, 1, pp. 17-48.
- **Vivas N. 1995.** The quality of oak wood and its use for the vinification and ageing of wine. *J Sci Tech Tonellerie* 1995; 9-16.
- **Vivas N, Debèda H, Ménil N, Vivas de Gaulejac N, Nonier M. 2003.** Mise en évidence du passage de l'oxygène au travers des douelles constituant les barriques par l'utilisation d'un dispositif original de mesure de la porosité du bois. Premiers résultats. *Sciences des Aliments* 2003; 23 (5-6): 655-78.
- **Vivas N, Saint-Cricq de Gaulejac N, Glories Y, 1998.** Connaissance et pratique des phénomènes d'oxydoréduction des vins rouges au cours de l'élevage. *J. Int. Sci. Vigne Vin* N° Spécial Traitements physiques des moûts et des vins 187-193.
- **Vivas N et Glories Y. 1997.** Modélisation et calcul du bilan des apports d'oxygène au cours de l'élevage des vins rouges. Les apports liés au passage d'oxygène au travers de la barrique. *Progrès Agricole et Viticole* 1997,114, N°13-14
- **Vivas N, Glories Y, Bourgeois G, Vitry C. 1996.** Les ellagitannins de bois de différentes espèces de chêne (*Quercus* sp.) et de chêne chataignier (*Castanea sativa* Mill.). Dosage dans les vins rouges élevés en barriques. *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, 2, pp. 24-49.
- **Vivas et Glories. 1996.** L'étude du bilan des apports d'oxygène dans les vins rouges. *Progrès Agricole et Viticole* 1996, 113, 10, 222-227.
- **Vivas N, Glories Y. 1996.** Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging. *American Journal of Enology and Viticulture*. Vol 47, pag 103-107.
- **Vivas N et Glories Y. 1995.** Vinification et élevage des vins. Potentiel d'oxydoréduction en oenologie. *Rev.Oenol.* 21, 76, 10-14.
- **Vivas N, Glories Y. 1993.** Les phénomènes d'oxydoréduction liés à l'élevage en barrique des vins rouges: aspects technologiques. *Revue Française d'Oenologie*, 142, 33-38.

- **Vivas N, Zamora F, Glories Y. 1993.** Incidence de certains facteurs sur la consommation de l'oxygène et sur le potentiel d'oxidoréduction dans les vins. J.Int.Sc.Vigne Vin, 27, pp. 23-24.