



IMPORTANCIA DE LA HUMEDAD DE LA MADERA DE LAS BARRICAS DE ROBLE EN SU PERMEABILIDAD AL OXÍGENO

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Curso: 2014/15

Alumno: Héctor J. Álvarez Antolín
Tutores: María del Álamo Sanza e Ignacio Nevares Domínguez

Máster en Calidad, Desarrollo e Innovación de Alimentos
E.T.S. Ingenierías Agrarias, Campus de la Yutera (Palencia)
Universidad de Valladolid

RESUMEN

El oxígeno es un elemento que puede interactuar con el vino y cambiar su composición físico-química, en ocasiones para mejorar las propiedades del vino y en otras ocasiones puede tener efectos negativos. En este trabajo se pretende dar a conocer todos los factores que hacen que la elección del roble como material para construir las barricas no sea casual. También se pretende comprender el modelo líquido-madera-gas y todas las interacciones que ocurren en esa interfase como el movimiento de transferencia de humedad y evaporación hacia el exterior o la entrada de compuestos extraíbles y oxígeno hacia el interior de la barrica. Se sabe que la permeabilidad del oxígeno es del orden de 20 a 100 veces menor cuando la madera está saturada de humedad, de ahí la importancia de conocer la cinética de impregnación del vino en la barrica y su evaporación al exterior como base para calcular la cantidad de oxígeno que después puede llegar a entrar en la barrica.

CONTENIDOS

Pág.

RESUMEN	3
CONTENIDOS	4
1. La madera y el roble	5
1.1. <i>Estructura macroscópica</i>	5
1.2. <i>Estructura microscópica</i>	6
1.3. <i>Características físico-químicas de la madera de roble</i>	7
2. Modelo “Barrica”. Líquido-madera-gas	9
3. Cinética de impregnación y evaporación del vino	10
3.1. <i>Estados del agua en la madera</i>	10
3.2. <i>Difusión</i>	12
4. Descripción del proceso de transferencia de humedad	13
4.1. <i>Análisis del movimiento de agua a través de una duela</i>	16
5. Papel del oxígeno en el vino	17
5.1. <i>Aportes de oxígeno al vino durante el proceso de elaboración</i>	17
5.2. <i>Efectos positivos y negativos del oxígeno en la calidad del vino</i>	18
6. Permeabilidad del oxígeno hacia el interior de la barrica	19
6.1. <i>¿Cómo entra el oxígeno en la barrica?</i>	21
CONCLUSIONES	23
TABLA DE FIGURAS	25
BIBLIOGRAFÍA	26

1. LA MADERA Y EL ROBLE

Son pocas las especies de árboles que cumplan con los requisitos físico-químicos necesarios para la fabricación de barricas, siendo los robles los más destacados. Las especies de roble consideradas clásicamente en la industria tonelera, pertenecen en su mayoría al grupo de los robles blancos y son *Quercus robur* y *Quercus petraea* procedentes de los bosques de Francia y Europa del este y *Quercus alba* de la costa este de los Estados Unidos. (Ojeda, 2012).

1.1. Estructura macroscópica

En la estructura macroscópica de la madera se pueden distinguir varios elementos diferenciados. Si se observa el corte transversal del tronco de un árbol desde el exterior hacia el interior se encuentra en primer lugar la corteza, formada por células muertas. A continuación se encuentra el floema, tejido vivo por el que la planta transporta la savia elaborada. Posteriormente hay una capa delgada y continua denominada cambium o capa generatriz, que produce floema hacia el exterior y xilema o madera hacia el interior. Por último, en la zona central del tronco se halla la médula, constituida por material blando a partir del cual comenzó a engrosar la planta, y que no llegó a lignificarse suficientemente (Cacho, 2009; Gracia).

En el xilema se distinguen a su vez dos zonas: la albura o zona más exterior, formada fundamentalmente por células vivas por las que se realiza la conducción del agua y nutrientes absorbidos por las raíces, y el duramen o zona más interior, formada por células muertas y que únicamente participa en el sostén del árbol, es decir, con funciones meramente estructurales (Cacho, 2009; Gracia). La obtención de madera para la fabricación de duelas para la barrica siempre va a ser de madera de duramen.

Otros elementos que se observan a simple vista al seccionar el tronco son los anillos de crecimiento, situados de forma concéntrica y los radios leñosos, situados de forma radial. Dentro de cada anillo se distinguen dos zonas diferenciadas, la madera de primavera, con vasos gruesos y paredes más finas al comienzo del anillo y la madera de verano, con tejidos más fibrosos, menos vascularizados y con lúmenes más estrechos y paredes más gruesas. En la madera de roble los vasos ocupan solo entre el 5% y el 25% del volumen total por lo que esta no es muy permeable longitudinalmente. Esta es una de las razones de su empleo en tonelería. (Cacho, 2009; Ojeda, 2012).

1.2. Estructura microscópica

La madera de roble está formada por polímeros: 40-50% de celulosa, 20-35% de hemicelulosas y 25-35% de lignina, compuestos que aportan a la madera características físico-mecánicas (Cacho, 2009; Cadahía y Fernández, 2004; Gracia). Pero además, contiene compuestos extraíbles que constituyen un 4-10% del peso seco.

La madera presenta una estructura tubular principal según el eje del árbol formada por traqueadas, parénquima, vasos y fibras libriformes, y otra estructura secundaria en sentido radial, agrupándose en forma de paquetes, denominándose radios leñosos (Ojeda, 2012; Gracia). La pared de cada elemento tubular o célula está formada por los polímeros antes mencionados.

Otros elementos importantes en la estructura microscópica y relevantes para la permeabilidad son las tílides y punteaduras.

Las primeras obstruyen parcialmente los vasos en sentido longitudinal, el roble americano presenta muchas tílides y muy espesas lo que disminuye la permeabilidad de la madera al líquido y que el riesgo de fugas sea mínimo. En cambio, la presencia de tílides en el roble francés y europeo es menos. Esto es una de las razones por las que en el roble americano pueden cortarse sus duelas por aserrado y en cambio en los otros se hace por hendido, o paralelo a los radios medulares, poco permeables al líquido y que van a evitar el riesgo de fugas (Ojeda, 2012; Gracia).

Las segundas están relacionadas con la permeabilidad transversal, la que de verdad importa, Las punteaduras son pequeñas perforaciones cerradas formadas por un engrosamiento diferencial de la pared secundaria de la traqueada, a través de las cuales se comunican las células entre sí de manera longitudinal (Gracia; Cacho, 2009).

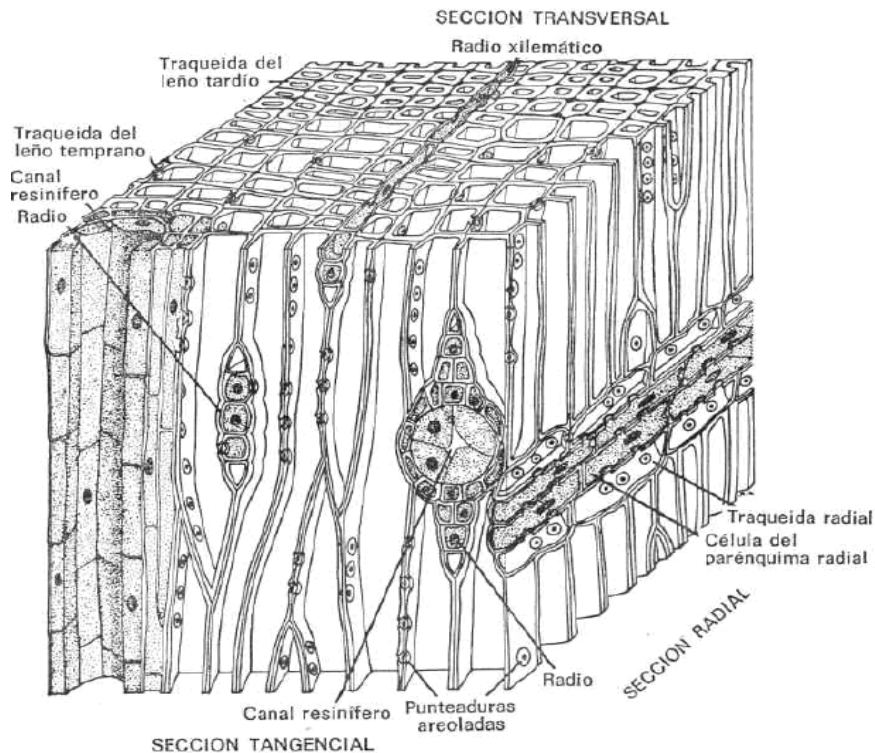


Fig 1. Microestructura del roble.

1.3. Características físico-químicas de la madera de roble

Entre las propiedades físicas de la madera es importante, además de la estructura, la textura, el grano, la densidad, la porosidad y la permeabilidad.

Textura: Es la relación que existe dentro del anillo de crecimiento entre la anchura de la zona de verano y la anchura total del anillo. Cuanto mayor es la textura, menor es la permeabilidad y mayor la resistencia, ya que más madera de verano habrá.

Grano: Está relacionado con la textura y con la velocidad de crecimiento anual y la anchura del anillo. La madera de verano puede suponer el 75% del crecimiento anual, entonces si el crecimiento es mayor, mayor será la anchura del anillo y diremos que es de grano grueso, por el contrario si el crecimiento anual es lento, diremos que es de grano fino.

Densidad: Se define como masa por unidad de volumen a un contenido de humedad dado. La humedad hace aumentar la masa y el volumen. Esta muy relacionada con la porosidad y la permeabilidad.

Porosidad: La porosidad se define como el volumen de huecos que hay en un volumen unitario de madera seca. En el caso del roble la porosidad es de 0,5, por lo que esta madera hay que clasificarla como porosa, lo que no quiere decir que sea una madera permeable; de hecho no lo es.

Permeabilidad: La porosidad explica directamente la permeabilidad longitudinal potencial de una madera, pero desde el punto de vista de la tonelería lo que interesa es la permeabilidad transversal. La conducción transversal entre los diferentes elementos anatómicos es entre 50 y 200 veces más pequeña que la longitudinal (Cacho, 2009; Ojeda, 2012).

Existen ciertos factores que van a contribuir a una mayor o menor permeabilidad en la madera. Uno de ellos es la dirección de movimiento del flujo de agua. La relación entre la permeabilidad longitudinal y la transversal en maderas duras es generalmente mayor de 10.000, llegando incluso a exceder de 100.000 para el roble rojo. En cambio la relación entre la permeabilidad tangencial y radial es de 3 a 1. Esta discrepancia podría explicarse debido a la influencia de los rayos medulares (Feuillat, 1996).

Otros factores que van a influir en la permeabilidad de la madera son la naturaleza de ésta, la cantidad de humedad que tiene o la cantidad de compuestos extraíbles. Si la madera corresponde al duramen (con mayor número de tílides) es menos permeable que la madera de albura. La humedad va a hacer aumentar el tamaño de los vasos y con ello la permeabilidad longitudinal. Se ha comprobado que si se eliminan los compuestos extraíbles también se favorece la permeabilidad.

Contrariamente a lo que la ley de Darcy estipula, la permeabilidad de la madera no es independiente de la longitud de la muestra. Perng (1980) observó un aumento repentino de la permeabilidad para una longitud de unos 10 cm. Más allá de este valor crítico, la permeabilidad se mantuvo constante. Este fenómeno se explica por la pérdida de energía cinética durante el paso de un recipiente a otro a través de las perforaciones intervasculares que genera un flujo no lineal (Feuillat, 1996).

Composición química: Va condicionar de forma decisiva la calidad enológica de una madera. Los compuestos extraíbles son compuestos orgánicos de naturaleza muy diversa que contribuyen a propiedades de la madera como color, olor, sabor, etc. La estructura y concentración de estos componentes en la madera de roble vienen condicionados por la especie y otros factores como el origen geográfico. Además, los procesos de fabricación de la barrica como el aserrado o hendido, secado y tostado van a influir en la composición química final de la madera (Cadahía y Fernández, 2004).

2. MODELO “BARRICA”. LÍQUIDO-MADERA-GAS

Una barrica puede considerarse como una interfase activa entre un medio líquido, el vino, y un medio gaseoso, el aire. El carácter poroso y permeable de esta “envoltura” de madera, permite los intercambios de líquido, gas y compuestos extraíbles (Feuillat, 1996).

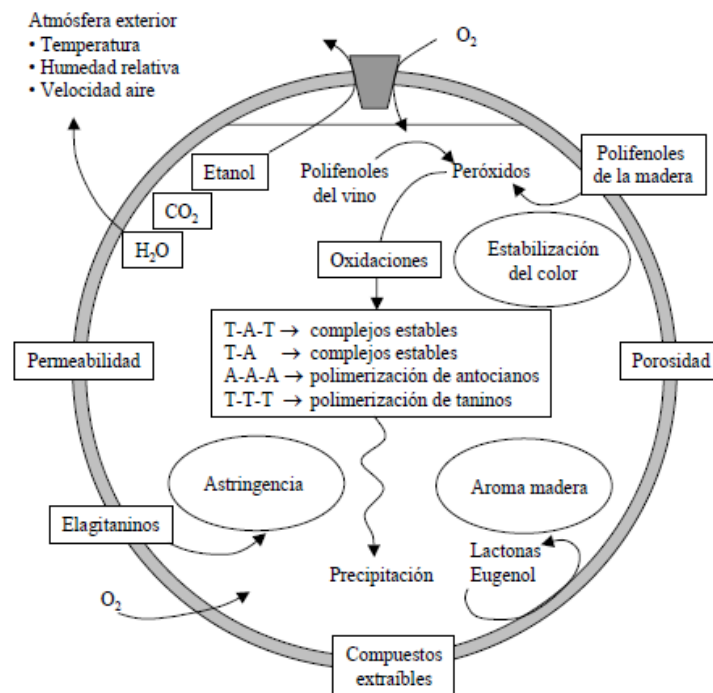


Fig. 2 Diagrama de intercambios líquido-madera-gas que participan en el proceso de maduración del vino en barricas de roble.

El vino poco a poco va impregnando la madera y a su vez en el mismo sentido se evapora al exterior. En el sentido opuesto, la madera proporciona al vino compuestos extraíbles y también se produce la oxigenación desde el exterior al interior de la barrica.

La cinética de impregnación de la madera va a condicionar el aporte de oxígeno al vino. Singleton en 1995 indicó que el oxígeno entra dentro de la barrica por la madera seca, y no por la húmeda. Este autor describe que, si la madera está húmeda, impregnada de vino, entonces no entra oxígeno hacia el vino.

Pero por otro lado, se ha constatado (Ribéreau-Gayon, 1933) que la disminución del nivel de vino en la barrica debido a la evaporación causa una aportación de aire al interior de la barrica a través de las duelas. Este fenómeno incrementa la oxidación del

vino, sobre todo en la interfase vino-gas de la parte alta de la barrica (Ruiz de Adana, 2004).

3. CINÉTICA DE IMPREGNACIÓN Y DE EVAPORACIÓN DEL VINO

Como hemos señalado, la humedad de la madera de las barricas de roble va a influir en la permeabilidad al oxígeno. Por ello, en este apartado vamos a considerar las relaciones básicas necesarias para abordar el estudio de los movimientos del agua a través de la madera.

3.1. Estados del agua en la madera

El agua contenida en la madera presenta 3 formas:

- Agua de constitución, que forma parte de la estructura de la madera.
- Agua higroscópica, fijada en las paredes celulares.
- Agua libre retenida en los lúmenes de los elementos constitutivos del plano

leñoso, como los vasos y las fibras.

Agua de constitución: Forma parte de la materia celular de la madera. Es parte integrante de su estructura molecular.

Agua higroscópica: El agua higroscópica se encuentra en la pared celular como hidrógeno fijado a los grupos hidróxilos de la celulosa, hemicelulosa y en menor cantidad, a los grupos hidróxilos de la lignina. El contenido de agua higroscópica en la madera está limitado por el número de huecos de sorción disponibles, y por el número de moléculas de agua que pueden mantenerse en un hueco de sorción (Ruiz de Adana, 2004).

Cuando solo existe agua higroscópica en la madera, se establece un equilibrio entre la humedad de la madera y la humedad relativa del aire. La relación entre éstas a una temperatura dada viene dada por la isoterma de sorción (Ruiz de Adana, 2004).

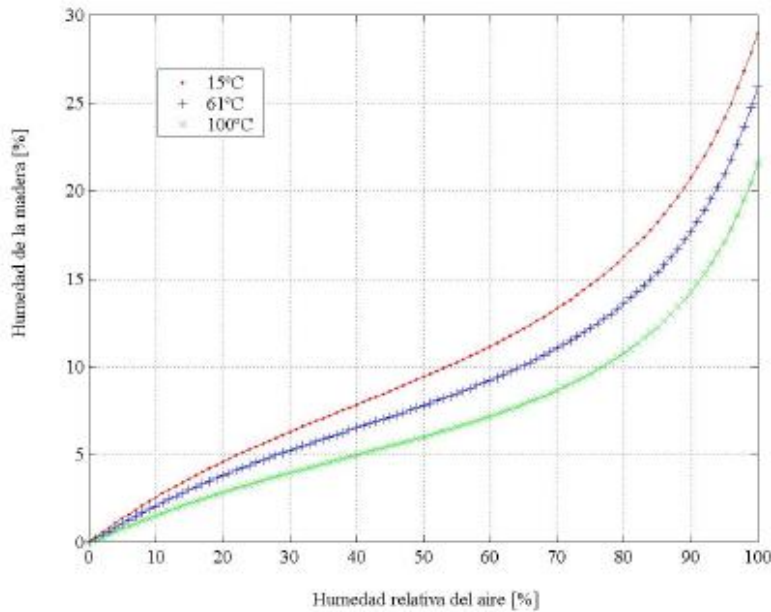


Fig. 3. Isotermas de sorción para la madera.

Pasados los límites de humedad relativa del aire y temperatura, el agua deja de estar fijado a la madera para pasar a la forma libre. Es lo que conocemos como punto de saturación de la fibra (PSF). El PSF se define como el contenido de humedad de la madera en el que las paredes celulares están saturadas de agua fijada y no hay agua libre en el lumen. Su valor se encuentra en torno al 30% para una humedad relativa del aire del 100%.

Agua libre o capilar: El agua libre está en forma de líquido en los lúmenes, los vasos o los huecos de la madera. La cantidad de agua libre que la madera puede albergar está limitada por la porosidad de la madera. El agua libre es el que se mueve libremente por las cavidades internas de la madera pudiendo ocasionalmente llegar a la superficie o evaporarse.

El agua va a moverse de 3 formas diferentes a través de la madera, estas 3 formas son las siguientes:

- Difusión: es la manera que tiene el agua higroscópica de moverse a través de las paredes celulares.
- El movimiento del agua libre en forma líquida a través de los lúmenes celulares y punteaduras.
- El movimiento de vapor de agua a través de los lúmenes celulares y punteaduras.

3.2. Difusión

La permeabilidad puede definirse como la magnitud de flujo másico a través de la madera, la difusión puede tratarse como procesos de flujo (laminar o turbulento). El flujo laminar se asume en la ley de Darcy, que establece que la velocidad lineal y la velocidad de flujo volumétrico son directamente proporcionales a la diferencia de presión aplicada, para un fluido homogéneo e incompresible y un sustrato homogéneo y poroso (madera) sin interacciones para el fluido (Hansmann, et al. 2009).

Ley de Darcy: $k = V/t \cdot L\eta/A\Delta P$

Donde: k = permeabilidad [m^2], V/t = velocidad de flujo volumétrico [m^3 / s], L = longitud de la muestra en la dirección de flujo [m], A = área de la sección transversal de la muestra perpendicular a la dirección del flujo [m^2], ΔP = presión diferencial [Pa] y η = viscosidad dinámica del fluido [$Pa \cdot s$] (Hansmann, et al. 2009).

Sin embargo, ciertas restricciones hay que tener en consideración que hacen que no se cumpla la ecuación de la ley de Darcy, como poros obstruidos por partículas, burbujas de aire, ambos para el flujo líquido, o aparición de efectos moleculares de deslizamiento, o compresibilidad del gas para el flujo de gas (Hansmann, et al. 2009).

Según la primera ley de Fick, la difusión es un flujo molecular másico bajo la influencia de un gradiente de concentración. El paso aleatorio de las moléculas se llevará a cabo desde las regiones con mayor concentración hacia las regiones de menor concentración.

Ley de Fick: $F = -D \cdot dC/dX$

Donde: F es la tasa de transferencia por unidad de área, C la concentración de la sustancia que se difunde, X el espacio de coordenadas medido normalmente por la sección (dirección de flujo) y D el coeficiente de difusión (Hansmann, et al. 2009).

El movimiento de flujo agua libre y del flujo de vapor de agua a través de los lúmenes celulares y punteaduras se rige por la ley de Darcy.

4. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE TRANSFERENCIA DE HUMEDAD

El desarrollo que sigue describe la transferencia de humedad que tienen lugar en una barrica de roble. Este estudio se soporta en los resultados experimentales obtenidos (Feuillat, 1996) para madera de roble de espesores entre 9 y 25 mm. Así como en las teorías de movimiento de humedad en la madera (Siau, 1984) y (Skaar, 1988).

Primera fase. Estado inicial: En el estado inicial (es decir, en el momento de llenado), el sistema aparece como un conjunto de tres compartimentos que aún no se han ocupado: líquido (etanol 12%, 88% de agua); La madera seca al aire (humedad 15%); el aire ambiente (15°C, 90% HR) (Feuillat, 1996). El esquema de la dinámica de la transferencia de humedad en una barrica se ilustra en la siguiente figura:

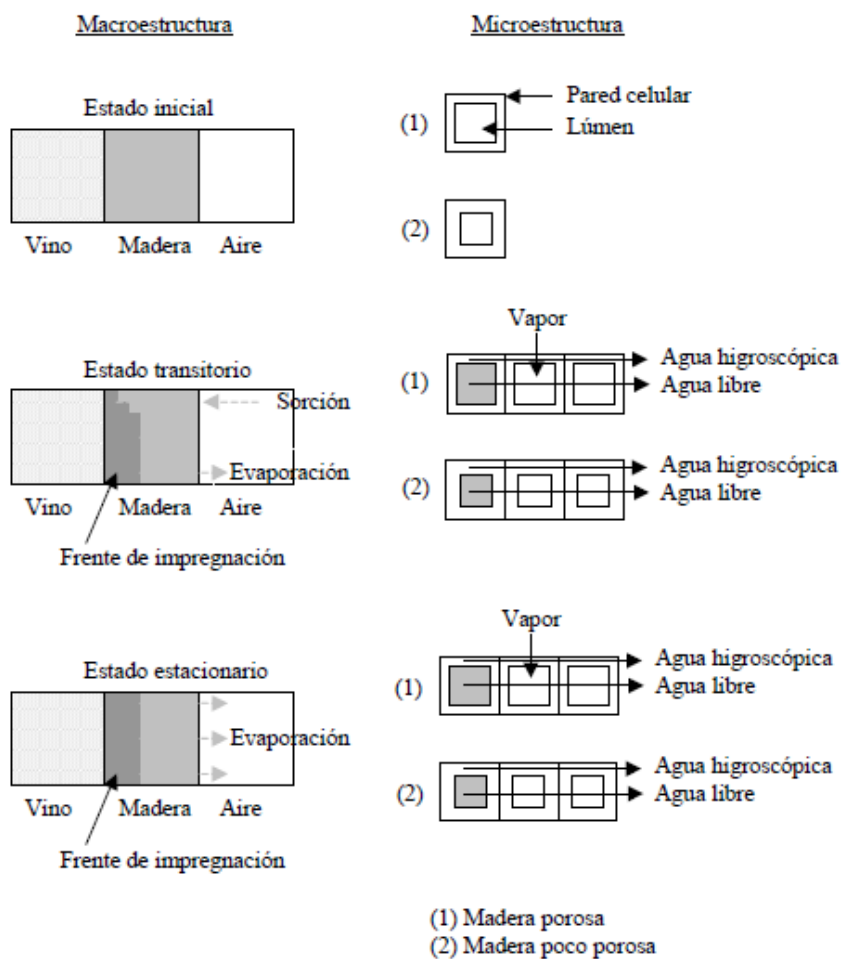


Fig. 4. Esquema representativo de la cinética de impregnación y evaporación del vino e incidencia de la porosidad de la madera.

Segunda fase. Estado transitorio: Al entrar en contacto el líquido con la cara interna de la duela de roble, se produce la absorción superficial del líquido por efecto capilar en la duela de roble.

Según los resultados experimentales de (Feuillat ,1996) la impregnación es en una primera fase una función lineal de la raíz cuadrada del tiempo. Durante esta fase se produce el avance del frente de impregnación que constituye la interfase líquido-vapor. La interfase marca la transición entre el dominio del agua libre y el dominio higroscópico, y, por tanto, el cambio de los mecanismos de transporte. El frente de agua libre actúa como reserva, permitiendo la saturación de humedad de la parte seca de la pieza de madera. El avance de la interfase continúa hasta que se provoca la saturación de humedad por dominio de la parte higroscópica que se ha realizado mediante el mecanismo de difusión.

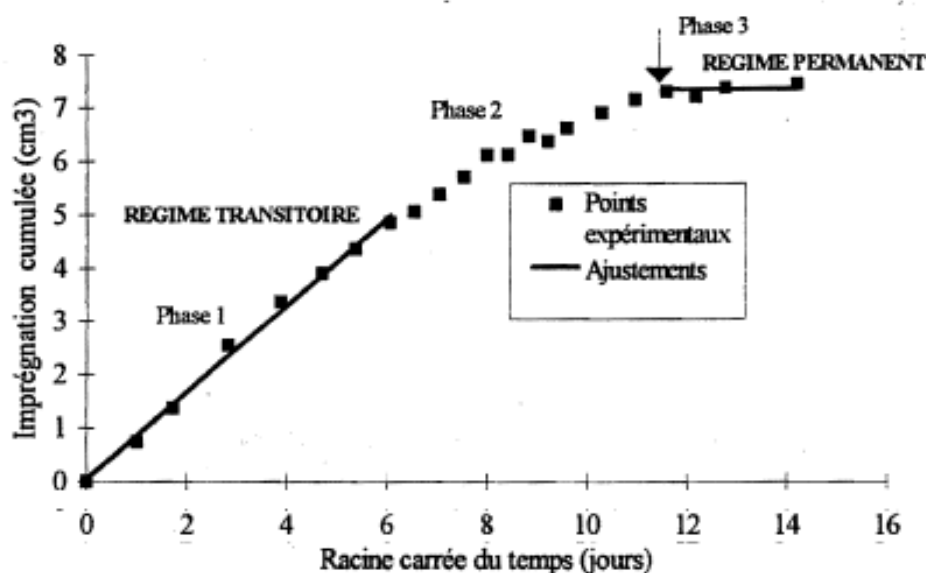


Fig. 5. La impregnación en función con la raíz cuadrada del tiempo medido en el modelo de "barril" con una solución hidroalcohólica de 12% de etanol.

Según el experimento de (Feuillat ,1996), a partir del día 40 (6,325 su raíz cuadrada) la curva de la cinética de impregnación sufre un ralentizamiento y tiende de forma asintótica hacia una fase estacionaria, para el espesor de 9 mm.

El perfil de humedad determina después de 200 días la existencia de una interfaz de líquido/gas a una profundidad de aproximadamente 5,5 mm desde la cara interior.

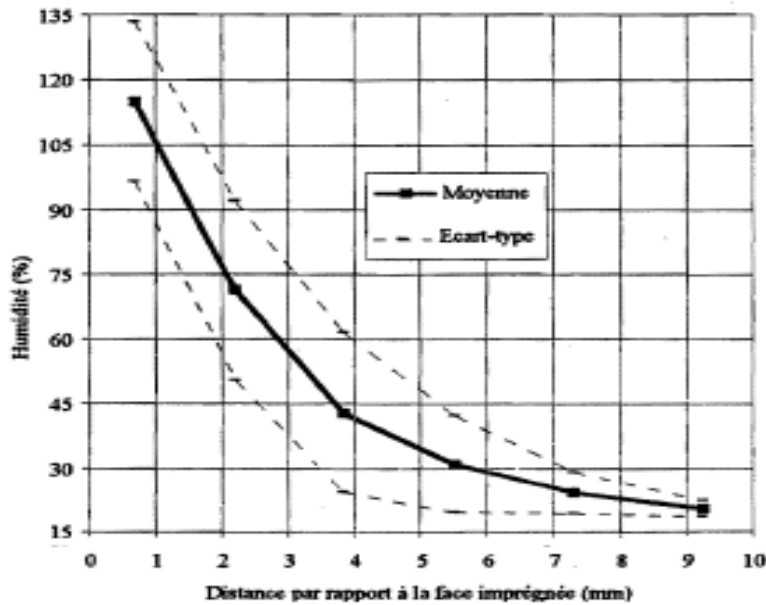


Fig. 6. Perfil de humedad en el espesor de los discos después de 202 días en el modelo de "barril" con una solución de agua-alcohol con etanol 12% (media y desviación estándar calculada en 66 muestras de árboles de roble).

Al mismo tiempo, en la cara exterior, la pieza de madera con una humedad inicial del 15% tiende hacia un nuevo contenido de humedad de equilibrio determinada por las condiciones ambientales (15°C y 90% HR). Se produce una fase de latencia, denominada retardo a la evaporación que se hace visible por el aumento significativo de la masa de la madera. Este retardo depende de dos factores:

- La velocidad de migración de la humedad de la cara interna a la externa, en contacto con el ambiente.
- La velocidad de absorción del vapor de agua por la cara externa y su evolución hacia la humedad de equilibrio.

Cuando la humedad interna alcanza la cara externa, se establece un perfil de humedad consistente en agua libre en la parte interna y de vapor de agua en la zona externa, y comienza la evaporación desde la cara externa al ambiente. La resistencia ejercida por la estructura de madera a la difusión de la humedad disminuye conforme la madera se satura (Siau, 1984). Este fenómeno permite explicar el incremento del flujo de evaporación observado a partir del día 90, después que la curva de impregnación tienda asintóticamente hacia un valor estacionario.

Tercera fase. Estado estacionario: El estado de equilibrio se alcanza en el momento en el que la curva de impregnación de humedad tiende de forma asintótica hacia un valor estacionario. En este momento el perfil de humedad en la madera está en equilibrio. Este estado se caracteriza por un flujo entrante, impregnación de la cara interna, del mismo valor que el flujo saliente, evaporación en la cara externa. Las pérdidas de líquido son controladas por el fenómeno de evaporación, que es una función lineal del tiempo. La alteración del estado de equilibrio depende de la variación de las condiciones ambientales exteriores.

El sistema líquido-madera-aire en equilibrio se caracteriza por:

- Un subsistema gaseoso externo, que constituye el potencial del sistema.
- Un subsistema interno, que sirve de alimentación del bloque externo.
- Un subsistema madera con dos interfases, líquido-madera y madera-aire, que permite las transferencias de humedad entre los dos subsistemas anteriores: impregnación del líquido en la cara interna y evaporación en la cara externa.

4.1. Análisis del movimiento de agua a través de una duela

En el caso de la duela de una barrica, el movimiento de humedad se produce desde la cara interior hacia la exterior, y desde ésta, por evaporación, al medio exterior. En la fase estacionaria, el perfil de humedad que se establece en el espesor de la duela nos indica que, en las capas próximas a la cara interna, el movimiento de humedad se realiza en forma de agua libre, ya que la humedad está por encima del PSF. (Feuillat, 1996) situó el frente de impregnación entre 4 y 5 mm para un espesor de discos de 25 mm.

Para el resto de capas el contenido de humedad es inferior al PDF, disminuyendo hasta la cara exterior, donde se produce la evaporación al ambiente. Dado que no existe flujo de agua libre en esta zona, el mecanismo de difusión se produce en la mayor parte del espesor de las duelas. Por otra parte, asumiendo que la diferencia de presiones entre la cara interna y externa de las duelas de la barrica es muy pequeña, se puede afirmar, de acuerdo a la ley de Darcy, que el flujo de vapor de agua es prácticamente despreciable (Ruiz de Adana, 2004).

Dado que el mecanismo de difusión en las capas de material próximas a la cara externa es mucho menor que el flujo de agua libre en el interior de la duela, la difusión es el mecanismo que controla las mermas a través de las duelas. Por consiguiente, la

velocidad con la que se produce las mermas de vino por evaporación al ambiente viene limitada por el mecanismo de difusión (Ruiz de Adana, 2004).

5. PAPEL DEL OXÍGENO EN EL VINO

El vino es un sistema complejo capaz de experimentar cambios muy diferentes durante su envejecimiento oxidativo en barricas de madera. Estos cambios pueden atribuirse a fenómenos de difusión gaseosa y permeabilidad a los líquidos, oxidación y extracción y disolución de los componentes solubles de la madera (Cadahía y Fernández, 2004).

Durante la crianza se produce una difusión lenta y continua en el vino, a través de la barrica o del espacio de cabeza. El oxígeno juega un papel fundamental en diversos procesos bioquímicos que tienen lugar en los vinos. Este oxígeno interviene en reacciones que tienen lugar entre los diferentes compuestos fenólicos, tanto los propios del vino como los aportados por la madera, favoreciendo la combinación de los antocianos con los taninos que estabilizan el color, así como la polimerización de los taninos, disminuyendo de este modo la astringencia (Cadahía y Fernández, 2004; Ortega et al., 2007). Usseglio-Tomasset (1998) sostiene que la acción benéfica del oxígeno se considera dudosa y que el papel del oxígeno sobre la calidad del vino no está comprobada de forma más clara que por sus efectos negativos. En cualquier caso para que no se produzcan esos efectos negativos, la velocidad de aporte de oxígeno no debe ser superior que la velocidad con que se consume en el vino.

5.1. Aportes de oxígeno al vino durante el proceso de elaboración

La cantidad de oxígeno disuelto en el vino puede verse modificada de forma importante durante el transcurso de los distintos procesos de elaboración del vino.

Uno de ellos son los remontados que se llevan a cabo durante la fermentación y pueden realizarse con o sin aireación. Los remontados con aireación permiten la introducción de oxígeno del aire en el mosto, ya que cae a un recipiente produciendo una emulsión que facilita la disolución del oxígeno, de manera que el mosto aireado es impulsado por una bomba a la parte superior del depósito. En los remontados sin aireación, el mosto es propulsado por una bomba a la parte superior del depósito sin romper la capa de vino sobresaturado de dióxido de carbono que se crea, que impide la disolución del oxígeno (Ortega et al., 2007).

Los trasiegos también permiten la disolución de oxígeno en el vino, igualmente pueden ser con aireación o sin ella. Los trasiegos sin aireación y a baja concentración de CO₂, permiten una disolución de oxígeno más elevada que con concentraciones mayores de CO₂. Asimismo, en los trasiegos con aireación la disolución de oxígeno disminuye apreciablemente con concentraciones elevadas de CO₂ (Ortega et al., 2007).

Durante el envejecimiento en barrica se produce una microoxigenación lenta y continua a través de los poros de la madera, las uniones entre duelas o la boca. Esta microoxigenación va a favorecer las reacciones de polimerización y condensación entre los antocianos y los taninos, produciendo una estabilización del color y disminución de la astringencia. La cantidad de oxígeno disuelto en los vinos envejecidos en barricas de roble oscila entre 0,020 mg/L y 0,035 mg/L (Ortega et al., 2007).

La cantidad de oxígeno que entra va a depender del tipo de madera y la edad de la barrica. Las barricas muy viejas pierden totalmente su capacidad de oxigenación, ya que debido al continuo uso, sus poros se obstruyen por la formación de depósitos de bitartrato de potasio principalmente, limitando los intercambios gaseosos (Ortega et al., 2007).

Además hay que tener en cuenta la etapa de filtrado y embotellado, ya que en estas etapas no es favorable la presencia de oxígeno. Ortega et al. (2007) menciona que la relación de oxígeno entre el espacio de cabeza en botella y el oxígeno disuelto en el vino variaba entre 0,38 y 3 en el momento del embotellado.

5.2. Efectos positivos y negativos del oxígeno en la calidad del vino

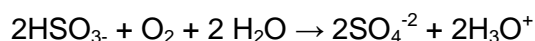
Entre los efectos positivos, el oxígeno es fundamental en el desarrollo de la fermentación alcohólica ya que permite acelerar el crecimiento y reproducción celular de las levaduras, así mismo permite la síntesis de ácidos grasos insaturados y otros esteroides necesarios para éstas. Además, elimina aromas reductivos, especialmente de los derivados azufrados que se caracterizan por olores desagradables como puede ser el sulfuro de hidrógeno (H₂S), uno de los más importantes (Ortega et al., 2007). También, como se ha explicado anteriormente, el oxígeno interviene en las reacciones de condensación y polimerización que ocurren en el vino.

Los efectos negativos del vino tienen que ver con el aporte excesivo que da lugar a la oxidación de algunos compuestos más sensibles como los antocianos con la

consiguiente pérdida de color, o una polimerización no deseada de taninos dando lugar a sequedad. También puede producirse la oxidación de sus compuestos aromáticos. El oxígeno además favorece el desarrollo de microorganismos que pueden alterar la calidad del vino como las bacterias acéticas o levaduras del género *Brettanomyces* (Ortega et al., 2007).

6. PERMEABILIDAD DEL OXÍGENO HACIA EL INTERIOR DE LA BARRICA

La barrica de roble es un recipiente permeable al oxígeno, característica que define los procesos de envejecimiento que se realizan en ella. (Ribereau-Gayon, 1933) estimó la entrada de oxígeno dentro de la barrica mediante la medida de la formación de SO_4^{-2} en barricas llenas de una solución acuosa con 200 mg/L de SO_2



determinó que la cantidad de oxígeno que entra en una barrica cerrada herméticamente varía de 15 a 20 mL/L.año. Posteriormente, (Frolov-Bagree, 1951) constató la disminución de la entrada de oxígeno con el número de usos de la barrica, algo que se vio corroborado con los resultados obtenidos por (Prillinger, 1965): un nivel de 40 mL/1º año, 30 mL/2º año y posteriormente de 2,7 a 8 mL/L año.

Como anteriormente nombramos, (Singleton, 1995) indicó que el oxígeno entra dentro de la barrica por la madera seca, y no por la húmeda y posteriormente, Vivas y Glories entre 1993 y 1995, realizaron una serie de trabajos sobre los niveles de oxígeno disuelto en el vino guardado en barrica. Encontrando que en barricas nuevas el vino contiene 0,3 mg/L de oxígeno disuelto y en barricas usadas 0,1 mg/L como máximo. La cantidad de oxígeno que permea por la madera, depende del grano y grosor de la madera, y también de las condiciones de humedad en las que se encuentre.

Para la realización de su experimento (Vivas, et al. 2003) uso 2 habitaciones distintas separadas por una pieza de madera. La habitación exterior se encontraba en condiciones de atmósfera ambiente, mientras que la habitación interior se encontraba en condiciones de nitrógeno y se iba controlando la concentración de oxígeno en función del tiempo. Los resultados evidencian que la madera seca es mucho más

porosa que la madera húmeda, del orden de 20 a 100 veces más según su grado de humedad.

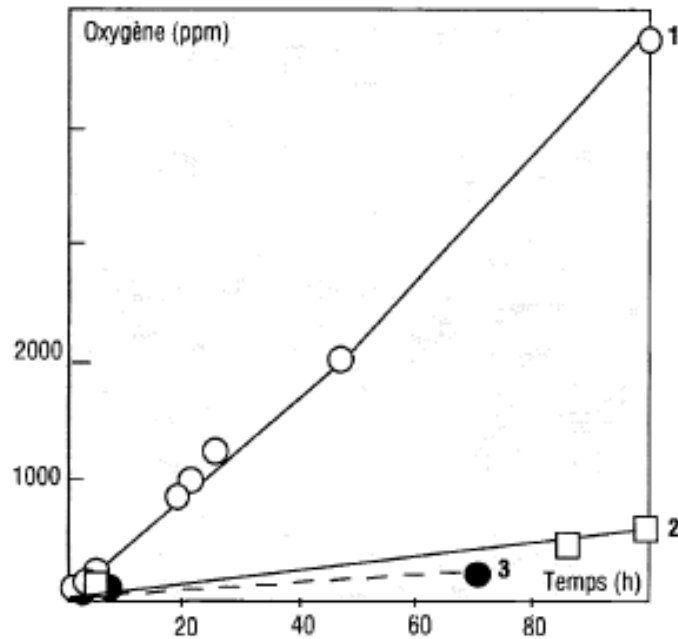


Fig. 7. Influencia del contenido de humedad en una pieza de madera de 2 mm de espesor sobre la transferencia de oxígeno. 1. Prueba en condiciones de habitación seca. 2. Prueba en condiciones de habitación normal. 3. Prueba en condiciones de habitación humidificada.

Por otro lado, constataron que cuanto mayor es el grosor de la madera menor tasa de transferencia de oxígeno. Así, mientras que una madera seca de 16 mm de grosor permea menos de 50 mg/L en 50 horas, si el grosor es de 2 mm se alcanzan más de 20 g/L en el mismo tiempo. En sus experimentos, también demostraron que la madera de grano fino es mucho más porosa que la madera de grano grueso.

Temps (h)	Épaisseurs			
	2 mm	4 mm	8 mm	16 mm
Première série : bois à grains serrés				
1				160
1,5	100	50		--
2			40	
3				80
5	130	40		--
5,5	--	--	12	
19				16
26	350	50	6	--
27				10
29	300			
45	375			
50		110	20	5
117		230		
120		--	80	20
141			90	--
147			--	20
172				20
193				15
Seconde série : bois à grains grossiers				
1	35	20	40	
3,5	16	--	--	
4			10	
4,5		10		
23	23	10	2	
44	60			
49		40		
51	70		2	
56		50		
67	70			
119		110		
122			6	

Fig. 8. Comparación de las velocidades de difusión de oxígeno a través de la madera con diferentes espesores (los resultados están en ppm/h).

6.1. ¿Cómo entra el oxígeno en la barrica?

Los autores ya citados demostraron que el oxígeno efectivamente pasa al interior de la barrica. Pero la cuestión que queda por conocer es la manera de entrada de ese oxígeno.

En una barrica herméticamente cerrada, cuando la cinética de evaporación del líquido es superior a la de entrada de gases, se genera un vacío dentro de la barrica. Peterson (Peterson, 1976) y (Moutounet, et al. 1998) concluyen que la generación del vacío dentro de la barrica depende principalmente de si la barrica está cerrada herméticamente o no. Este vacío puede provocar modificaciones en el volumen de la barrica. Estas microdeformaciones fueron cuantificadas por (Moutounet, et al. 1998). Cuando la barrica no aguanta más la deformación, entonces empieza a aumentar el

volumen del espacio libre en la parte superior de la barrica provocado por una evaporación del líquido muy superior a la entrada de gases.

La barrica es un recipiente en el que se produce la evaporación de agua y etanol dependiendo de la naturaleza de la madera y de las condiciones ambientales de la bodega. La pérdida de volumen puede provocar un vacío de hasta 175 mBar en el interior de la barrica. Al romperse el vacío o abrir la barrica, en la parte superior de la barrica se genera un espacio de gas cuya composición cambia, ya que por un lado entra aire con un 21 % de oxígeno que es consumido por el vino (bajando la concentración de O₂ a un 9-5 %), lo que hace que este espacio se enriquezca en CO₂. El equilibrio, entre la fase gas y la superficie del vino de este espacio, se alcanza en 3 semanas, a partir de las cuales todas las pérdidas por evaporación se reemplazan por aire (21 % O₂). Esta entrada de oxígeno es la que define la tasa de transferencia de oxígeno de la barrica (OTR, de oxygen transfer rate) y que ha sido estimada por diferentes autores en valores desde 10 a 45 mg/L.año. (del Álamo & Nevares, 2012).

CONCLUSIONES

- Son pocas las especies de árboles que cumplan con los requisitos físico-químicos necesarios para la fabricación de barricas, siendo los robles los más destacados. En la madera de roble y en concreto la madera del duramen tienen poca permeabilidad. Esta es una de las razones de su uso en tonelería.
- Existen numerosos factores que van a influir en la permeabilidad de la madera, entre los que se encuentran: la dirección del flujo de agua, la naturaleza de la madera, la humedad de la madera o la cantidad de compuestos extraíbles que tiene.
- La barrica puede considerarse como una interfase activa entre un medio líquido, el vino, y un medio gaseoso, el aire. Además, se van a dar procesos de intercambio de líquido, gas y compuestos extraíbles.
- El agua puede presentarse de 3 formas diferentes en la madera: agua libre, agua higroscópica y agua de constitución. Además, se va a mover por la madera de 3 formas diferentes: por difusión (agua higroscópica), como flujo de vapor y como flujo líquido.
- Se ha analizado con todo detalle la transferencia de masa a través de las duelas de las barricas de roble. Del análisis realizado se concluye que, durante la fase estacionaria, el sistema líquido-madera-aire se caracteriza por un subsistema gaseoso que constituye el potencial del sistema; un subsistema interno que sirve de alimentación al bloque externo; y un subsistema madera que permite la transferencia de humedad: impregnación de líquido en la cara interna y evaporación en la cara externa.
- El proceso de transferencia depende del mecanismo interno de difusión y del mecanismo de evaporación externo. El mecanismo de difusión es el mecanismo que controla el proceso de transferencia. El régimen estacionario se alcanza cuando el mecanismo de difusión en el interior de la duela iguala al mecanismo de evaporación entre la superficie de la duela y el medio exterior.
- Entre los efectos positivos, el oxígeno es fundamental en el desarrollo de las levaduras y de la fermentación alcohólica, así mismo permite la síntesis de ácidos grasos insaturados y otros esteroides necesarios para éstas. Entre los efectos negativos se encuentran la oxidación de algunos compuestos más

sensibles como los antocianos, la polimerización no deseada de taninos o el desarrollo de microorganismos indeseables.

- (Ribereau-Gayon, 1933) determinó que la cantidad de oxígeno que entra en una barrica cerrada herméticamente varía de 15 a 20 mL/L.año. (Singleton, 1995) indicó que el oxígeno entra dentro de la barrica por la madera seca, y no por la húmeda. Vivas y Glories entre 1993 y 1995, encontraron que en barricas nuevas el vino contiene 0,3 mg/L de oxígeno disuelto y en barricas usadas 0,1 mg/L como máximo. En trabajos posteriores (Vivas, et al. 2003), vieron que la madera seca es del orden de 20 a 100 veces más porosa y que cuanto mayor es el grosor de la madera menor tasa de transferencia de oxígeno.
- La barrica es un recipiente en el que se produce la evaporación de agua y etanol, la pérdida de volumen puede provocar un vacío de hasta 175 mBar y modificaciones en el volumen de la barrica, lo que conlleva a una entrada de oxígeno en la barrica a través de las duelas. Se produce una mayor evaporación al mismo tiempo que entra oxígeno llegando a un estado de equilibrio.

TABLA DE FIGURAS

		Pág.
Fig. 1	Microestructura del roble	7
Fig. 2	Diagrama de intercambios líquido-madera-gas que participan en el proceso de maduración del vino en barricas de roble	9
Fig. 3	Isotermas de sorción para la madera	11
Fig. 4	Esquema representativo de la cinética de impregnación y evaporación del vino e incidencia de la porosidad de la madera	13
Fig. 5	La impregnación en función con la raíz cuadrada del tiempo medido en el modelo de "barril" con una solución hidroalcohólica de 12% de etanol	14
Fig. 6	Perfil de humedad en el espesor de los discos después de 202 días en el modelo de "barril" con una solución de agua-alcohol con etanol 12% (media y desviación estándar calculada en 66 muestras de árboles de roble)	15
Fig. 7	Influencia del contenido de humedad en una pieza de madera de 2 mm de espesor sobre la transferencia de oxígeno. 1. Prueba en condiciones de habitación seca. 2. Prueba en condiciones de habitación normal. 3. Prueba en condiciones de habitación humidificada	20
Fig. 8	Comparación de las velocidades de difusión de oxígeno a través de la madera con diferentes espesores (los resultados están en ppm/h)	21

BIBLIOGRAFÍA

CACHO, J. (2009). El roble, la bodega y la crianza del vino tinto. Institución Fernando el Católico.

CADAHÍA, E.; FERNÁNDEZ, B. (2004). Utilización del roble español en el envejecimiento de vinos. Comparación con roble francés y americano. Instituto nacional de investigación y tecnología agraria y alimentaria.

DEL ÁLAMO, M.; NEVARES, I. (2012). Oxígeno y bodega. Estado actual del conocimiento. *Ace enología*, revista de enología científica y profesional.

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.

GRACIA, C. Ecología forestal: Estructura, funcionamiento y producción de las masas forestales. Novedades Forestales INTA Concordia.

HANSMANN, C.; GINDL, W.; WIMMER, R.; TEISCHINGER, A. (2002). Permeability of wood. Boku - Universidad de recursos naturales y las ciencias aplicadas a la vida.

MOUTOUNET, M.; MAZAURIC, J.P.; SAINT-PIERRE, B.; HANOCQ, J.F. (1998). Gaseous exchange in wines stored in barrels. *Journal des Sciences et Techniques de la Tonnellerie*.

OJEDA, S. (2012). Nuevos orígenes de la madera de roble para la crianza de vinos tintos de la D.O.Ca Rioja. Universidad de la Rioja.

ORTEGA, M.; PÉREZ, S.; SÁNCHEZ, M.; GONZÁLEZ, C.; RIVERO-PÉREZ, M.D.; GONZÁLEZ, M.L. (2007). La microoxigenación, una técnica para la mejora de la calidad de los vinos tintos. Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León.

RIBÉREAU-GAYON J. (1933). Contribution à l'étude des oxydations et réductions dans les vins. Application à l'étude du vieillissement et des casses. *Thèse Sc. Phys.*, Bordeaux, 2ième Edition Delmas, Bordeaux.

RUIZ DE ADANA, M. (2004). Aplicación de La Dinamica De Fluidos Computacional al control de las mermas de vino en naves de crianza climatizadas. Tesis doctoral. Universidad de la Rioja, Servicio de publicaciones.

SIAU, J.F. (1984). Transport processes in wood. Springer Verlag, Berlin.

SINGLETON, V.L. (1995). Maturation of Wines and Spirits: Comparisons, Facts, and Hypotheses. Am J Enol Vitic.

SKAAR C., (1988). *Wood. Water Relations*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo.

USSEGLIO-TOMASSET, L. (1998). Química enológica. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.

VIVAS, N.; DEBÉDA, H.; MÉNIL, F.; NONIER, M.F. (2003). Mise en évidence du passage de l'oxygene 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.

VIVAS, N.; GLORIES, Y. (1993). Les phénomènes d'oxydoréduction liés à l'e levage en barriques des vins rouges: aspects technologiques. Rev FR CEnol.