

## OXÍGENO Y BARRICA. ACTUALIZACION DEL CONOCIMIENTO

Del Álamo-Sanza, María y Nevares Domínguez, Ignacio  
 UVaMOX [www.uvamox.es](http://www.uvamox.es); [www.oxygenandwine.com/](http://www.oxygenandwine.com/)  
 E.T.S. Ingenierías Agrarias. Avda de Madrid, 44, 34001 Palencia  
 Universidad de Valladolid  
[delalamo@qa.uva.es](mailto:delalamo@qa.uva.es) , [inevares@iaf.uva.es](mailto:inevares@iaf.uva.es)

### RESUMEN

El oxígeno juega un papel muy importante durante la crianza del vino en barricas de roble, regulando los procesos físico-químicos que se producen en este período. El conocimiento y control de este proceso exige la evaluación de los mecanismos de entrada de oxígeno y de los factores que definen la tasa de transferencia de oxígeno desde el exterior al interior de la barrica.

Este trabajo es una revisión de los resultados obtenidos por diferentes autores centrados en el estudio de los mecanismos relativos a la entrada del oxígeno que se producen en la barrica durante el proceso de envejecimiento de vinos. Todos ellos intentan dar respuesta a diferentes preguntas que definen el proceso de envejecimiento: ¿Cuánto oxígeno entra en la barrica? ¿Cómo entra el oxígeno en la barrica? ¿Entra oxígeno por la madera?... finalmente se presenta un novedoso método de visualización en dos dimensiones (2D) de cómo y cuánto oxígeno penetra en la barrica a través de la madera.

**Palabras clave:** oxígeno, crianza, barricas de roble, vino.

### ANTECEDENTES

El enólogo debe elegir la barrica que mejor se adecua al vino elaborado. Habitualmente la elección del tipo de roble, grado de tostado o tipo de barrica se realiza en base a criterios subjetivos, como la experiencia previa con los vinos de otras añadas y el consejo del tonelero o de otros enólogos. Existen muchos trabajos sobre la descripción de las características aromáticas y gustativas de los vinos envejecidos en barricas fabricadas con maderas de diferentes orígenes y con distintos grados de tostado. Sin embargo, apenas existen trabajos sobre la cantidad de oxígeno que dejan pasar esas barricas hacia el vino y que por tanto, una vez construida la barrica definirá el proceso de envejecimiento. Durante muchos años se ha constatado que efectivamente el oxígeno entra dentro de la barrica, aspecto ya descrito en los trabajos de Ribereau-Gayón en 1931 (Ribereau-Gayon, 1933) y en los últimos trabajos de Vivas et al. en 1997 (Vivas & Glories, 1997). Siendo este último trabajo el único que realizó la medida de la cantidad de oxígeno que entra en la barrica por cada uno de sus posibles vías de ingreso, aunque únicamente se analizaron 2 barricas.

#### ¿Cuánto oxígeno entra en una barrica?

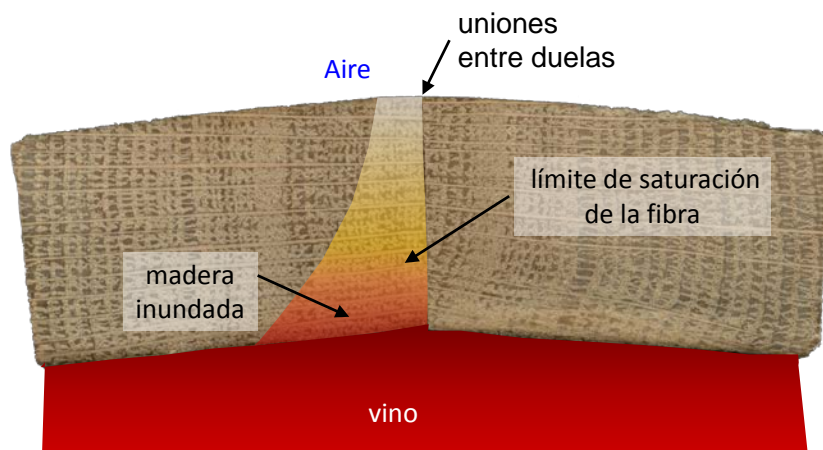
La barrica de roble es un recipiente permeable al oxígeno, característica que define los procesos de envejecimiento que se realizan en ella. Ribereau Gayon en 1931 (Ribereau-Gayon, 1933) estimó la entrada de oxígeno dentro de la barrica mediante la medida de la formación de  $\text{SO}_4^{2-}$  en barricas llenas de una solución acuosa con 200 mg/L de  $\text{SO}_2$



Determinó que la cantidad de oxígeno que entra en una barrica cerrada herméticamente varía de 15 a 20 mL/L.año, mientras que en barricas sin cierre hermético se estimaron diferentes niveles según la época del año, desde 0,7 ml de oxígeno/L.año en primavera hasta 3,3 mL/L.año en otoño. 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): una tasa en el primer año de 40mL/L, 30 mL/L en el segundo año y en los años siguientes de 2.7 a 8 mL/L.año. Estos autores indican que la mayor parte del oxígeno

disponible en el vino cuando envejece en barricas, se debe a los procesos de oxigenación previos que haya sufrido en la vinificación (bombeos, trasiegos, rellenos..).

Singleton en 1995 (Singleton, 1995) indicó que el oxígeno sólo 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 deja entrar oxígeno hacia el vino (Fig. 1)

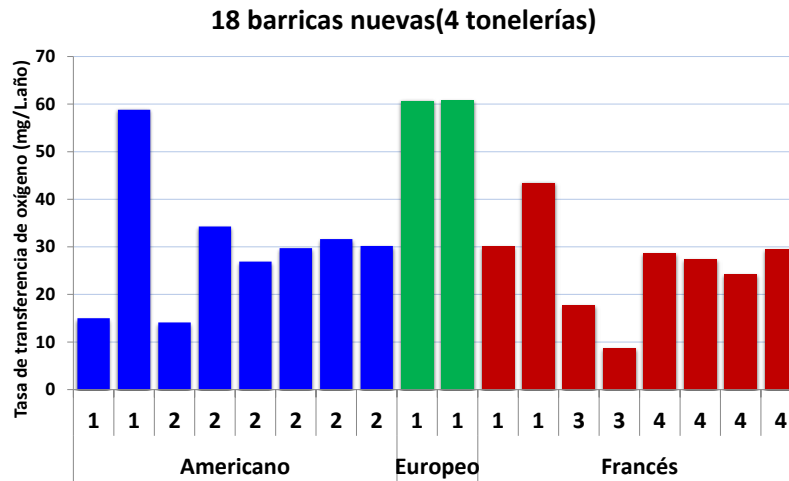


**Figura 1.** Simulación de la entrada de oxígeno por la madera seca y la madera húmeda de las duelas (modificado de Singleton, 1995).

Vivas y Glories entre 1993 y 1995 (Vivas, 1995; Vivas & Glories, 1993), realizaron una serie de trabajos sobre los niveles de oxígeno disuelto (OD) en el vino envejecido en barricas. 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, hecho que justificaron atendiendo a la colmatación de la madera por la precipitación de materia colorante y sales de tartrato durante el proceso de envejecimiento. También pusieron de manifiesto que la cantidad de OD del vino en el interior de la barrica variaba en función del punto de medida respecto de la distancia al tapón, siendo para todas las barricas estudiadas (1, 3 y 4 años) menor de 0,2 mg/L al medir en el fondo de la barrica y de 0,8 mg/L si se mide a 10 cm del tapón.

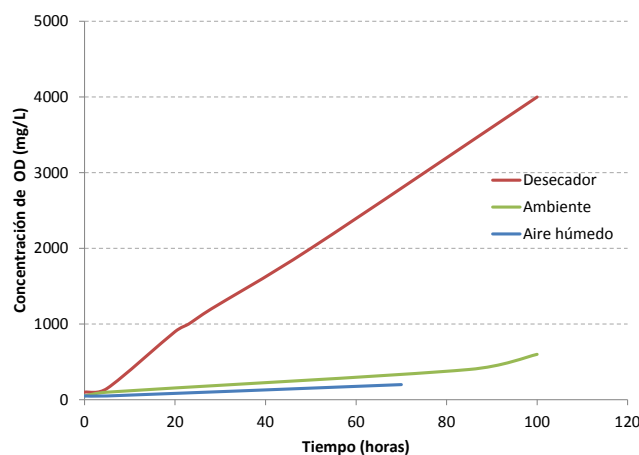
Estos mismos investigadores en 1997 analizaron la cantidad de oxígeno que entra en diferentes barricas, y midieron en barricas nuevas de Limousin tasas de entrada de oxígeno de  $19,5 \pm 1,5$  mg/L.año y en barricas del Centro de Francia tasas de  $28 \pm 1$  mg/L.año, mientras que en barricas del Centro de Francia usadas con 5 vinos, la tasa de entrada de oxígeno fue de  $10 \pm 1,4$  mg/L.año. Además también describieron cómo influye el cierre de la barrica en la tasa de transferencia de oxígeno; cuando emplearon para el cierre de la barrica un tapón de madera la cantidad de oxígeno que entró varió de 8 mg/L.año (con el tapón encima) a 36 mg/L.año (con el tapón de lado), y cuando usaron tapón de silicona (que habitualmente genera un cierre hermético) la cantidad fue mayor, hasta de 45 mg/L.año.

Recientemente el equipo UVaMOX de la Universidad de Valladolid ha evaluado la tasa de permeabilidad al oxígeno de diferentes barricas (Fig. 2). Para ello, se ha empleado un sistema de medida no invasivo ni destructivo que consiste en la inserción por la boca de la barrica de sondas luminiscentes de medida de oxígeno disuelto. Estas sondas permiten conocer el oxígeno disuelto presente en un vino sintético (disolución acuosa) que no consume oxígeno, lo que permite evaluar la tasa de entrada de oxígeno en la barrica (González et al. 2013, del Alamo-Sanza y Nevares, 2014).



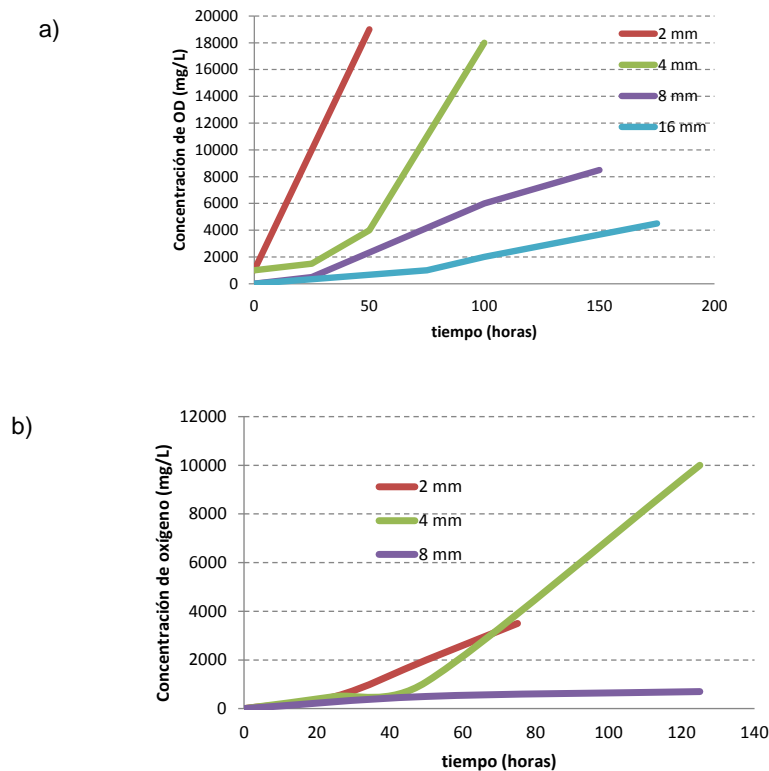
**Figura 2.** Resultados de la medida de la entrada de oxígeno total en 18 diferentes barricas nuevas.

Los trabajos realizados por Vivas y col. en 2003 (Vivas, Debèda, Ménil, Vivas de Gaulejac & Nonier, 2003) pusieron de manifiesto que la cantidad de oxígeno que difunde por la madera, depende de su grano y grosor, y también de las condiciones de humedad en las que se encuentre almacenada. Estos autores trabajaron con trozos de madera de 2 mm y encontraron 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. 3).



**Figura 3.** Efecto de la humedad en la permeabilidad al oxígeno de muestras de 2mm de madera de roble almacenadas bajo diferentes condiciones. (modificado de Vivas y col. 2003).

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 entran más de 20 g/L en el mismo tiempo. En sus experimentos, también demostraron que la madera de grano fino es mucho más permeable al oxígeno que la madera de grano grueso (Fig. 4a, Fig. 4b). Es importante indicar que se trata de experimentos realizados en unas condiciones muy alejadas de la situación de trabajo de la barrica, ya que se valoró el flujo de oxígeno cuando la madera se encuentra entre dos gases. Sin embargo, la madera de las duelas en una barrica están en contacto con el aire por una de sus caras, mientras que la cara tostada permanece en contacto con el vino que está en su interior.



**Figura 4.** Efecto del espesor de la duela y del grano de la madera en la permeabilidad al oxígeno de la madera de roble (a: grano fino, b: grano medio). (modificado de Vivas y col. 2003).

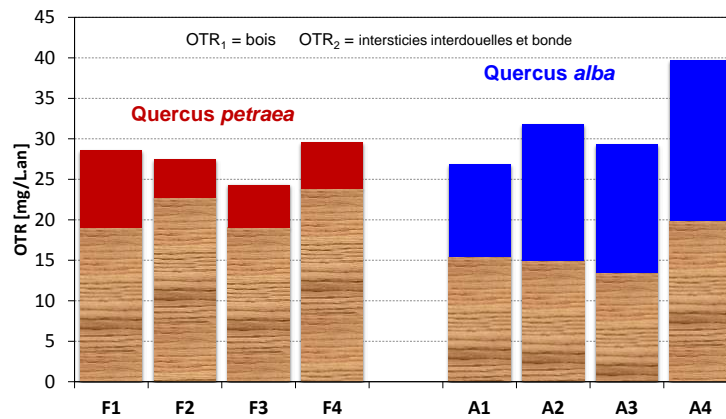
Al mismo tiempo otros autores (Kelly & Wollan, 2003) postularon que la madera actúa como una membrana semipermeable a los gases y que por ello, la cantidad de oxígeno que difunde se puede calcular atendiendo a la ley de difusión de Fick ( $dV/dt = K \cdot d[V]/dx$ ). El flujo de gas dependerá de la permeabilidad de la madera a ese gas, de la diferencia de concentración de ese gas entre el interior y el exterior de la madera y del espesor de la misma.

Como se puede ver, los trabajos publicados hasta la fecha se basan en experimentos realizados en unas condiciones muy alejadas del escenario barrica, en el que la madera está en contacto con el aire por una de sus caras, mientras que la cara tostada permanece en contacto con el vino que está en su interior.

#### ¿Cuáles son las vías de entrada de oxígeno en la barrica?

El conocimiento de la cantidad de oxígeno que entra por las diferentes vías de acceso a la barrica únicamente ha sido estudiado por Vivas y Glories en 1997. Estos autores cuantificaron la entrada de oxígeno por 3 rutas de entrada en 2 barricas nuevas de roble francés y de grano muy fino. Para ello analizaron el oxígeno disuelto acumulado durante 6 meses de acuerdo a la metodología descrita por Ribereau Gayon (1933). Encontraron que el 21% de todo el oxígeno que entró dentro de las barricas lo hizo por el tapón, el 63% por las uniones entre duelas y el 16% por la propia madera.

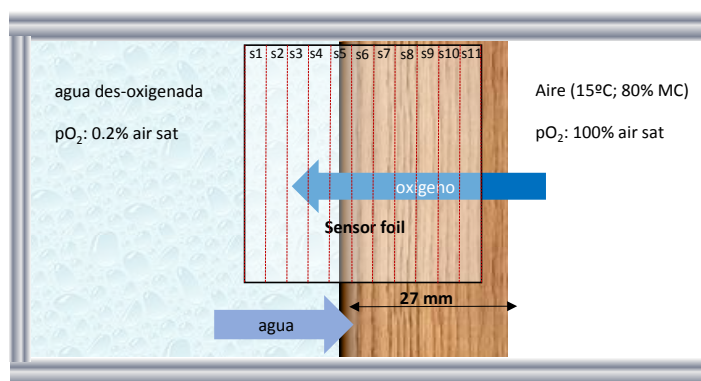
El equipo UVaMOX de la Universidad de Valladolid ha evaluado la entrada de oxígeno por la madera y por el tapón+entredueelas en 8 barricas diferentes suministradas por 2 tonelerías diferentes (Del Alamo et al, 2013).



**Figura 5.** Medida de la tasa de entrada de oxígeno (OTR) por la madera (madera) y por las uniones entredueelas y tapón (rojo: barricas de roble francés, azul: barricas de roble americano).

La fig. 5 indica que la entrada total de oxígeno en las barricas fabricadas con roble americano fue semejante a la de las barricas de roble francés. Analizando lo que entra exclusivamente por la madera, se puede ver claramente que la madera francesa permeó más oxígeno que la madera americana. Además se observa cómo el ensamblaje de las dueelas es esencial al estudiar el OTR de las barricas de roble, así en el caso de las barricas fabricadas con roble americano la cantidad de oxígeno que entró por las uniones entre dueelas y tapón fue del 50% del total, por lo que entró prácticamente lo mismo que por la madera. En el caso de las barricas de roble francés, se encontró que por la madera entró el 75% de todo el oxígeno que recibirá el vino.

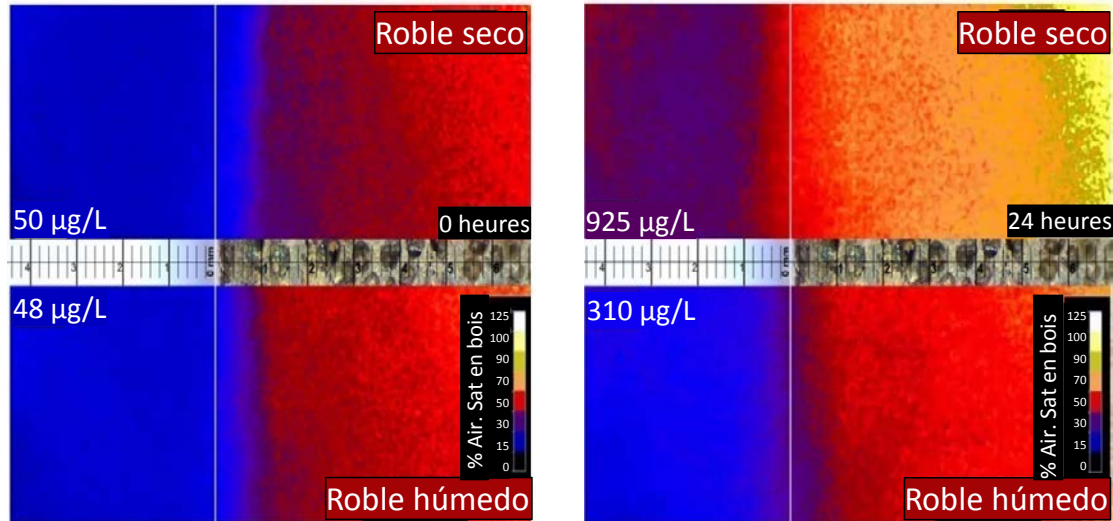
Estos resultados nos indican que efectivamente sí entra oxígeno por la madera desde el exterior hacia el interior del vino, por ello finalmente se presentan los resultados de la visualización de la entrada de oxígeno recientemente publicados (Nevares et al 2014). Para ello, se ha empleado un dispositivo que reproduce fielmente el escenario barrica (Del Alamo Sanza M y Nevares I, 2012), lo que ha permitido evaluar la permeabilidad al oxígeno cuando la madera se encuentra en contacto con el aire por una de sus caras, mientras que la otra cara tostada se sitúa en contacto con un líquido (Fig. 6). Además se ha medido el oxígeno disuelto que llega al líquido con un sensor situado dentro de la cámara.



**Figura 6.** Dispositivo para la medida de la tasa de entrada de oxígeno por la madera en condiciones de envejecimiento. Situación del sensor (dividido en 12 secciones) para cuantificar el oxígeno disuelto en la madera y en el líquido que está en contacto.

Se ha empleado un sistema novedoso de visualización del oxígeno disuelto (OD) mediante el empleo de sensores luminiscentes de gran tamaño (sensor foil) con un indicador sensible a la cantidad de oxígeno y una cámara digital que recoge la señal de estos sensores. Este sistema tiene la capacidad de capturar imágenes con la distribución superficial del oxígeno disuelto. Su colocación ha permitido visualizar el nivel de oxígeno disuelto desde el exterior de la dueela hacia el interior de la barrica en diferentes momentos del proceso, lo que ha permitido visualizar y cuantificar el movimiento de este gas a través de la madera.

La fig. 7 permite ver la diferencia en la distribución del oxígeno disuelto en la madera seca y en la madera húmeda. Las lecturas del sensor que mide el oxígeno disuelto acumulado en el líquido nos indica la mayor o menor entrada de oxígeno por la madera con el tiempo. Se ha observado que, tras 24 horas de ensayo, la madera humectada previamente durante 2 días permea casi 3 veces menos oxígeno que la madera seca.



**Figura 7.** Comparación entre la distribución espacial del contenido en oxígeno disuelto de la madera seca y la madera con 2 días de humectación, en dos momentos desde el inicio del ensayo (0 y 24 horas).

La cuantificación del oxígeno en las diferentes zonas del sensor, desde su contenido en el agua pasando por la madera, nos ha permitido conocer el contenido en oxígeno promedio en cada sección del sensor y así determinar el perfil promedio de oxígeno en el interior de la duela funcionando en las mismas condiciones que una barrica.

Los resultados obtenidos del contenido promedio en oxígeno disuelto en cada una de las 12 secciones se han graficado para diferentes momentos (0h y 24h) desde que comienza el experimento con la madera seca (Fig. 8a), con la madera humectada durante 48 horas (Fig. 8b), 7 días (Fig. 8c), y 40 días (Fig. 8d). Los resultados evaluados a las 24h de medidas ponen de manifiesto que tanto el líquido como la interfase madera-líquido sufren un aumento del nivel de oxígeno disuelto, más acusado en la madera seca. Además se puede observar que la madera humectada previamente durante 40 días al comenzar el ensayo sí permea oxígeno, y que tras 11 días seguiría permitiendo la entrada de oxígeno hacia el interior de la barrica. Es decir, que Singleton (1995) con su hipótesis sobre la escasa o nula permeabilidad al oxígeno de la madera de roble húmeda, subestimó la verdadera permeabilidad medida con las técnicas fotoluminiscentes actuales de medida de oxígeno disuelto.

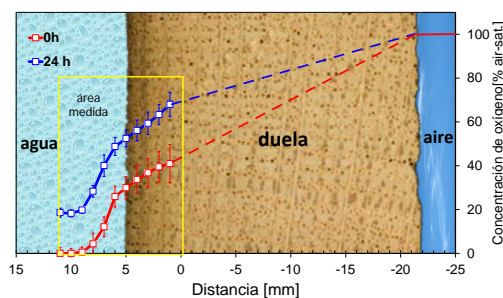


Figura 8a. Madera seca

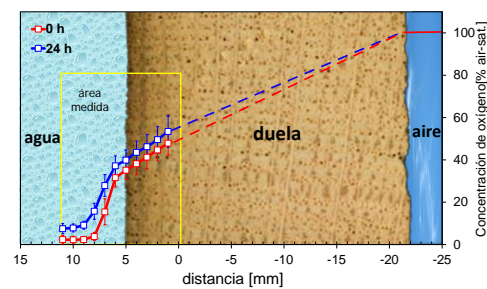


Figura 8b. Madera tras 48h humectación

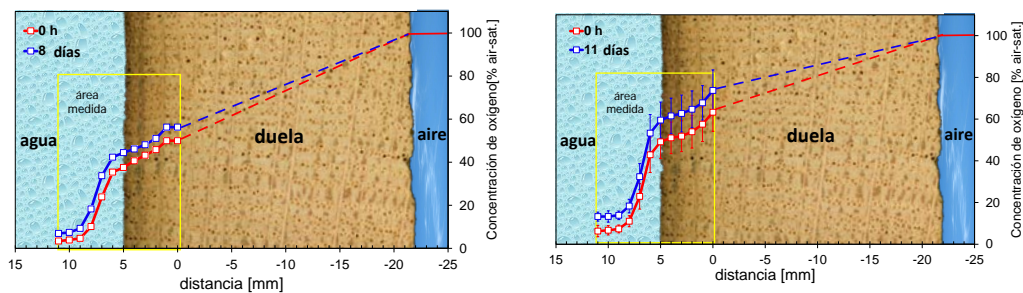


Figura 8c. Madera tras 7 días de humectación

Figura 8d. Madera tras 40 días de humectación

**Figura 8.** Perfil del contenido medio de oxígeno disuelto en agua-madera-aire en diferentes momentos

Los resultados indican que durante el envejecimiento de vinos, la pérdida de permeabilidad al oxígeno de la madera de roble de las barricas, no sólo se debe a la impregnación y obstrucción de la madera por la precipitación de sales y materia colorante precipitada, sino que el contenido en humedad de la madera juega un papel clave ralentizando la difusión del oxígeno en la duela. En definitiva el oxígeno entra por la madera hacia el interior de la barrica durante todo el proceso de envejecimiento, fenómeno que unido a la extracción de los compuestos de la madera hacia el vino definen las características de los vinos envejecidos en barricas.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la Junta de Castilla y León de España (proyecto referencia VA086A11-2) y del Ministerio de Ciencia e Innovación de España (Proyecto referencia AGL2011-26931).

### Referencias

Del Alamo Sanza, M. and I. Nevares Domínguez I. Device for measuring the permeability and diffusivity of gases in porous materials and method for measuring said parameters using the device. Brevet WO2012107625A1. (2012)

Del Álamo M., González A., Gonzalez C., Nevares I. Recent advances in the evaluation of the oxygen transfer rate in oak barrels during wine ageing. 8th Edition of In Vino Analytica Scientia Symposium. (2013)

Del Alamo-Sanza, M.; Nevares, I., Recent Advances in the Evaluation of the Oxygen Transfer Rate in Oak Barrels. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2014, 62, 8892-8899. (2014)

González A., González C., Crespo R., Nevares I. y del Alamo M. Distribución del oxígeno en el interior de las duelas de barricas de roble durante el envejecimiento de vinos. Primeros resultados. XII Congreso de los Grupos de Investigación Enológica pp 405-408. (2013).

Kelly, M., & Wollan, D. Micro-oxygenation of wine in barrels. Australian & New Zealand Grapegrower and Winemaker, 473a, 29-32. (2003).

Nevares, I; Gonzalez, C; Crespo, R & Del Alamo-Sanza, M. Imaging of oxygen permeation in the oak wood of wine barrels using optical sensors and a colour camera. Australian Journal of Grape and Wine Research, 20 (3) (2014)

Ribereau-Gayon, J. Contribution à l'étude des oxydations et réductions dans les vins. Université de Bordeaux. (1933).

Singleton, V. L. Maturation of Wines and Spirits: Comparisons, Facts, and Hypotheses. American Journal of Enology and Viticulture, 46(1), 98-115. (1995).

Vivas, N., & Glories, Y. Les phénomènes d'oxydoréduction liés à l'élevage en barriques des vins rouges: Aspects technologiques. Revue Française Œnologues, 33(142), 33-38. (1993).

Vivas, N. The quality of oak wood and its use for the vinification and ageing of wine. *Journal des Sciences and Techniques de la Tonellerie*, 9-16. (1995).

Vivas, N., & Glories, Y. Modélisation et calcul du bilan des apports d'oxygène au cours de l'élevage des vins rouges. II. Les apports liés au passage d'oxygène au travers de la barrique. *Progrès Agricole et Viticole*, 114(13-14), 315-316. (1997).

Vivas, N., Debèda, H., Ménil, N., Vivas de Gaulejac, N., & Nonier, M. 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*, 23(5-6), 655-678. (2003).