



Caracterización de las transferencias de oxígeno de tapones de corcho

Impacto del cierre en el envejecimiento de los vinos en botella

POR V. CHEVALIER, A. PONS Y C. LOISEL
DIAM

Aunque la relación entre el corcho y el vino se remonta a la Antigüedad, los tapones de corcho no se popularizaron de forma duradera hasta el siglo XIX, gracias a la expansión de los medios de transporte y a la conservación en botellas de vidrio. En los treinta últimos años, las crecientes exigencias del mercado, unidas a la emergencia de nuevos cierres (tapones de rosca, tapones sintéticos, tapones de corcho microgranulado) han llevado a la comunidad científica a volcarse en el estudio de los factores, que influyen en la calidad de un taponado tradicional de corcho, procedente del entubado de una plancha de corcho. Una de las razones principales ha sido la evolución oxidativa prematura de los vinos blancos secos, de Burdeos y Borgoña, conservados con tapones de corcho tradicionales a principios de la década de 2001 a 2010. Se ha demostrado que el tapón usado era, en gran parte, el responsable de que se manifestase el envejecimiento oxidativo prematuro, aunque este fenómeno, seguramente, va unido a la calidad de la materia prima y al cuidado, que el vinificador le proporciona, (Godden *et al.*, 2001).

Diversos trabajos de investigación se han centrado en medir las transferencias de oxígeno (OTR: Oxygen Transfert Rate) a través de

varios tipos de cierres, para evaluar con más precisión su impacto en la calidad organoléptica de los vinos. En la década de 1990, el desarrollo de nuevos métodos de medición (como el manométrico (Rabiot *et al.*, 1999), el polarográfico (Vidal *et al.*, 2004), el colorimétrico (Lopes *et al.*, 2005), el culombimétrico (Godden *et al.*, 2001) o mediante quimioluminiscencia) (Diéval *et al.*, 2011) permitió, cuantificar mejor las transferencias de gases, a través de los cierres. Los tapones de rosca, los tapones sintéticos, y los tapones de corcho microgranulados, con permeabilidad variable (DIAM) han demostrado ser más homogéneos que los tapones tradicionales de corcho (Lopes *et al.*, 2007; Oliveira *et al.*, 2013).

Sin embargo, la multiplicación de métodos utilizados para evaluar la OTR ha creado cierta confusión en la evaluación de las prestaciones de los cierres. De hecho, según el método de selección elegido, puede resultar erróneo querer comparar los valores de OTR de los tapones entre sí. Así, la OTR está muy ligada, al protocolo de medición y, sobre todo, al gradiente de presión aplicado a ambos lados del obturador.

No obstante, el conocimiento de la contribución de oxígeno de cada tipo de tapón constituye una gran ayuda para el enólogo. Este dato de aporte le permite orientar sus decisiones técnicas de taponado en función del tipo de vino que elabora.

El objetivo de este estudio es lograr una mejor comprensión de los aportes de oxígeno de los tapones de corcho de tipo microgranulado con diversas formulaciones (gama de tapones DIAM), así como de los tapones de corcho tradicionales (tapones naturales de tipo visual Flor, Extra y Super).

Materiales y método

En este estudio, las mediciones de transferencias de oxígeno se han realizado mediante quimioluminiscencia. El equipamiento utilizado, es un



Instalaciones en acero inoxidable
Maquinaria • Bombas • Filtros,
Prensas de vendimia...

¡Pídanos oferta sin compromiso!

Parque Empresarial. Calle de la Investigación, 2
11407 JEREZ DE LA FRONTERA
Tel. +34 956 153 200 • Fax +34 956 303 464

www.secovisa.com • info@secovisa.com

Fibox 3 LCD Trace V6 de PreSens Precision Sensing GmbH. El sistema se compone de una sonda emisora/receptora, que emite un flujo luminoso de color azul. Este flujo está dirigido, a un sensor (también llamado placa) pegado al interior de una botella transparente. Estos sensores se componen de compuestos fluorescentes, que absorben la energía enviada por la sonda y la devuelven en forma de luz roja. La medición se basa en el hecho de que el tiempo de retorno de esta luz es inversamente proporcional a la concentración de oxígeno en la botella. El resultado se expresa en presión parcial de oxígeno en el interior de la botella (P_{O_2}). Este método presenta varias ventajas: permite seguir la cinética de entrada de oxígeno de la etapa de taponado hasta el final de la conservación en botella, no es destructivo y, por último, es sencillo de realizar y puede efectuarse en diferentes condiciones (de temperatura, humedad, gradiente de presión de oxígeno), reproduciendo las condiciones de una bodega, o del almacenamiento. Este método está muy extendido en el sector y ha sido objeto de numerosas publicaciones, para controlar mejor los aportes de oxígeno, antes del embotellado y durante el embotellado (Ugliano et al., 2015).

El estudio, se ha realizado a $23 \pm 2^\circ\text{C}$, con presión atmosférica (presión parcial de oxígeno = 200 hPa). Hemos decidido trabajar con botellas vacías, para estar exentos del impacto del vino. Debido a su composición, el vino es un gran consumidor de oxígeno (sobre todo por su contenido en polifenoles o SO_2). También se están realizando algunos análisis complementarios, en botellas llenas, para cuantificar con más precisión el papel de la humedad de los tapones. Estos resultados se publicarán más adelante. Los tapones estudiados tienen unas dimensiones de 44 mm*24,2 mm (longitud x diámetro) y se han estabilizado previamente en una estufa durante 48 horas a 20°C y con un 50 % de humedad relativa. Las botellas son transparentes y tienen un gollete CETIE, asegurando conforme su perfil, antes del uso.

Antes del taponado, las botellas se han equipado con placas Pst6, que permiten unas mediciones de presión de oxígeno de hasta 41 hPa (=41 mbar), con un límite de detección de 0,02

hPa. Las botellas taponadas con tapones tradicionales "naturales" han sido equipadas, además, con placas Pst3 que permiten medir cantidades de oxígeno mucho más grandes (hasta 500 hPa). Todas las botellas han sido inertizadas con nitrógeno antes del taponado y se taponan con vacío, con una embotelladora GAI, modelo 4040, lo que nos ha permitido alcanzar unos contenidos de oxígeno residual inferiores a 0,1 mg/botella (valor excluido luego en los resultados).

Resultados y discusión

La presión parcial de oxígeno (P_{O_2}) se ha medido a intervalos regulares en el interior de cada botella durante periodos que pueden llegar a 2 años y se ha trazado la curva resultante $P_{O_2} = f(t)$.

Salvo algún caso particular detectado con los tapones tradicionales "naturales" (ilustrado al final de este párrafo), todas las curvas presentan el mismo aspecto (ver Figura 1a).

En primer lugar, se observa un aumento muy rápido de la P_{O_2} los primeros días. Después, la velocidad se ralentiza, hasta alcanzar un régimen estacionario, después de 12 meses.



SDAD.AGRICOLA VIÑAVISTA S.L.
"Bodega Virgen del Carmen"

Ctra.Pinoso a Yecla Km. 14-15
 30510 YECLA (Murcia)

Oficinas en Novelda-Alicante :
 Ctra. La Estación s/n
 03660 NOVELDA (Alicante)
 Telf. 965 602 791 - Fax 965 602 876
 email:comercial@joseruizmarco.com
 www.vinavista.es

ELABORACIÓN DE VINOS TINTOS
MONASTRELL, TINTORERA
SYRAH Y TEMPRANILLO

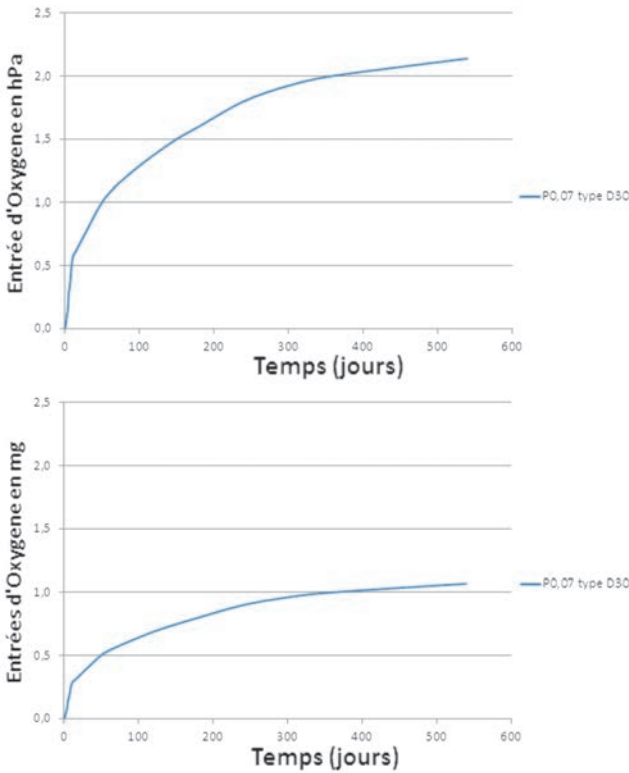


Figura 1a y 1b: Ejemplo de evolución de la cantidad de oxígeno respectivamente en hPa y en mg medida en una botella cerrada con un tapón DIAM 30.

sión de oxígeno dentro de los poros, o de las células de corcho aumenta considerablemente. Esto genera, un gradiente de presión notable, (diferencia de presión entre dos puntos), en este caso entre el interior del tapón y el interior de la botella. Con el fin de restablecer el equilibrio de las presiones (ley general de moderación o principio de Le Chatelier), el oxígeno en exceso de presión será expulsado hacia el interior de la botella más deprisa cuanto mayor sea el gradiente de presión. Como el exceso de presión es máximo en el momento de la compresión producida en el embotellado, la cinética de liberación de oxígeno es muy rápida durante los primeros días. Luego, a medida que el oxígeno se va evacuando del tapón, el exceso de presión disminuye, produciendo automáticamente la disminución de la velocidad de liberación.

- La segunda fase, corresponde al régimen estacionario. La presión dentro del tapón se ha estabilizado, el gradiente de presión entre el exterior y el interior de la botella es constante y comienza ahora, la cinética de transferencia.

Para facilitar la lectura de las curvas y utilizar las unidades más habituales en el ámbito de la enología, la unidad hPa (hectopascal) del eje de las ordenadas se ha convertido en "mg de oxígeno". Esta unidad resulta más conocida para los productores y los embotelladores (Ver Figura 1b).

La conversión se realiza gracias a la ecuación de los gases perfectos: $PV = nRT$, en donde P es la presión parcial de oxígeno, n el número de moles de oxígeno, V el volumen de la botella después del taponado, T la temperatura y R la constante universal de los gases perfectos.

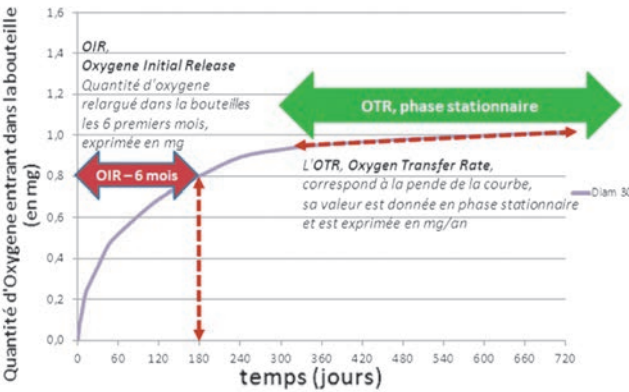


Figura 2: OIR y OTR. Ejemplo del Diam 30.

Se pueden distinguir dos fases:

- La primera, entre 0 y 6 meses, corresponde a un fenómeno preponderante de liberación del oxígeno contenido en el tapón. De hecho, al proceder al taponado, el diámetro del tapón pasa de 24,2 a 18,1 mm, con lo que el volumen del tapón disminuye cerca de un 40%. Automáticamente, la pre-

El número de moles está relacionado directamente con la masa, mediante la relación $n = m/M$ donde m es la masa de oxígeno y M la masa molar de oxígeno.

Basándonos en estas observaciones, nos ha parecido importante introducir dos parámetros que definan la contribución en oxígeno, que aporta el tapón al vino:

- OIR: Oxygen Initial Release, cantidad de oxígeno que entra en la botella durante los seis primeros meses: corresponde principalmente a la liberación del oxígeno contenido en el interior del tapón. La OIR, se expresa en mg.

- OTR: Oxygen Transfert Rate, corresponde, a una cinética de transferencia de oxígeno a través del tapón, en régimen estacionario. A diferencia de la OIR, que es una cantidad en mg, la OTR es un flujo y se expresa en mg/año. Su valor es estable, hasta la fatiga mecánica del tapón.

A modo de ejemplo, la Figura 2 ilustra los parámetros OIR y OTR de un tapón DIAM 30. Observamos que su OIR es de 0,8 mg y que su OTR es de 0,3 mg/año (pendiente de la curva).

Este valor de OIR puede parecer pequeño con respecto a otros aportes de oxígeno durante el embotellado, pero hay que señalar que dista de ser desdeñable. En efecto, en este caso, corresponde aproximadamente a la misma cantidad de oxígeno que aportará el tapón durante los 3 próximos años de conservación (OTR = 0,3 mg/año). Esta expulsión de oxígeno en un corto periodo puede ser responsable de una modificación, más o menos importante, del potencial redox del vino justo después del embotellado y hay que relacionarlo con los trabajos en curso, realizados por la Universidad de Zaragoza, sobre la evolución del potencial redox de los vinos (Vicente Ferreira, 2014 - Franco-Luesma, 2014).

Nuestra campaña de mediciones se ha extendido al conjunto de los tapones, de la gama DIAM. La Figura 3 revela las curvas medias obtenidas para los cuatro niveles de permeabilidad de los tapones DIAM: P0.07, P0.07 Origine, P0.15 y P0.35. El Cuadro 1 recoge los valores de OIR y OTR obtenidos. El protocolo de caracterización establecido en el marco de este estudio nos per-

FILTROS MODULARES
MAQUINARIA
FILTRACIÓN



FILTROS DE PLACAS TAURO



FILTROS DE TIERRA



FILTROS DE PLACAS CRISTALINOX



FILTRO TANGENCIAL



FILTROS DE CAMPANA



FILTROS DE BOLSA



93 890 24 18

info@invia1912.com

www.tiendainvia.com / www.invia1912.com / www.inviashop.com

copyright ©2019 ES B 66876533 all rights reserved

mite diferenciarlos claramente, basándose en los valores de OIR y de OTR crecientes, donde los tapones más permeables presentan las OIR y OTR más elevadas y a la inversa.

Los tapones Origine by Diam 30 se distinguen de los tapones Diam 30 por un valor OIR un poco más elevado y mantienen la misma OTR. Este fenómeno se explica por la sustitución de las microesferas por la emulsión de cera de abeja, lo que produce una estructura que contiene más oxígeno dentro de los poros del tapón, manteniendo la misma permeabilidad a los gases en fase estacionaria.

A modo de comparación, se ha realizado una campaña de mediciones, idéntica a la anterior, con 180 tapones tradicionales “naturales” (60 Flor/60 Extra/60 Super). Las cinéticas de acumulación de oxígeno, así como los valores de OIR y las OTR de estos tapones se reflejan en las Figuras 4a/4b/4c/4d y en el Cuadro 1.

Observamos una enorme heterogeneidad de las contribuciones de oxígeno, con independencia de la clase de tapones. Los valores de OIR son extremadamente variables, de 0,2 mg a más de 60 mg. Es decir, más de un factor 300 entre dos tapones, con independencia de la calidad visual seleccionada. Igualmente, las OTR experimentan la misma dispersión, con valores que

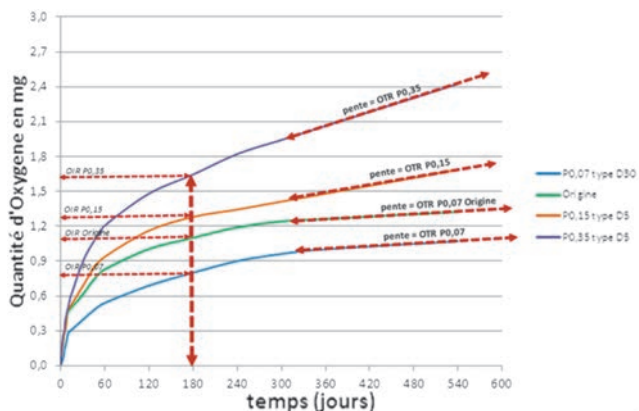


Figura 3: Los 4 niveles de permeabilidad de los tapones DIAM.

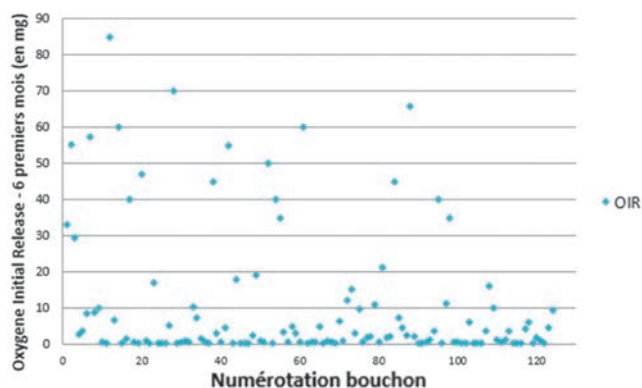


Figura 4a: Ejemplos de OIR en un centenar de tapones naturales de las categorías Flor, Extra, Super.

van de 0,2 mg/año a más de 500 mg/año (OTR medido antes de la saturación de la botella).

La enorme heterogeneidad de estos tapones de corcho natural nos ha llevado a pensar en un determinismo estructural, que permite presagiar este tipo de comportamiento errático. Todos los tapones han sido examinados con rayos X, con el fin de detectar posibles defectos de estructuras internas. Sin embargo, este enfoque no ha permitido establecer de forma evidente un vínculo preciso entre su morfología y los valores de OIR y OTR obtenidos (resultados no presentados, en

Cuadro 1. Valores en tapones secos obtenidos para los DIAM y tapones naturales

	Diam P0,07	Diam Origine	Diam P0,15	Diam P0,35	Natural FLOR EXTRA SUPER
OIR en mg	0,8 mg	1,1 mg	1,3 mg	1,6 mg	De 0,2 mg a > 60 mg
OTR mg/año	0,3 mg/año	0,3 mg/año	0,4 mg/año	0,6 mg/año	De 0,2 mg/año a > 500 mg/año(*)

(*) Valores obtenidos en los tapones naturales no herméticos, antes de que la botella se sature de oxígeno.

LIQUI-BOX

DESIGN. CONNECT. DELIVER.

**Bolsas Bag
in Box**

**QCD y Conectores
Liqui-Box
original**



Óptima conservación
del vino con tecnología
BAG IN BOX

Envases de fácil
llenado y almacenaje

Multiformato

Visítenos en
ENOMAQ 2019

PAB/HALL 8, E-F / 11-12



ISO 9001:2015



BRC



ISO 22000:2005

Sondeos, 4 L.10. 28052 Madrid (España) Tel. +34 917 764 393 - 913 719 535

www.liquiboxspain.com

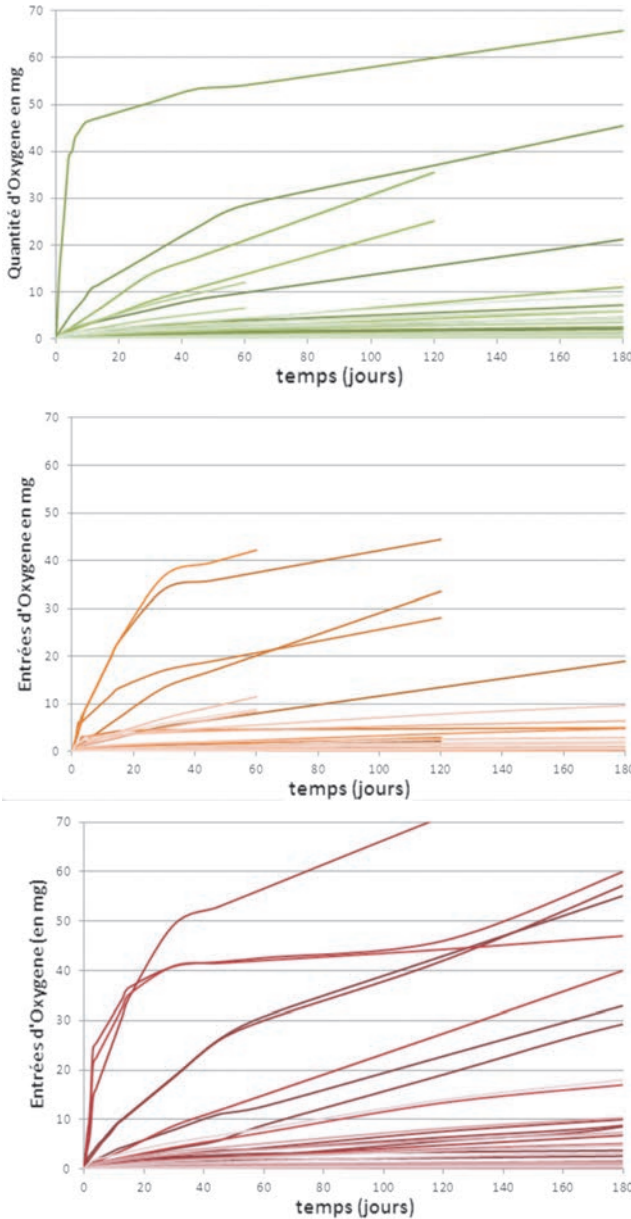


Figura 4b 4c 4d: Curvas de entrada de oxígeno, para cada una de las categorías Flor, Extra, Super.

este artículo), prueba de que el control de las transferencias de oxígeno de los tapones de corcho tradicional “natural” dista mucho de conocerse.

Conclusión

Muchas publicaciones abordan la necesidad del control de las transferencias de oxígeno a través de los tapones duran-

te la conservación de los vinos en botellas. Este estudio hace hincapié en la importancia de dissociar dos fenómenos de enriquecimiento de oxígeno de los vinos conservados en botellas. Para esto, hemos establecido la noción de OIR (Oxygen Initial Release, cantidad de oxígeno que entra en la botella durante los seis primeros meses), como complemento del parámetro OTR, ampliamente utilizado en el sector.

Estos dos parámetros presagian la calidad de la conservación del vino en botella. De hecho, en enología es sabido que la cinética de aporte de oxígeno al vino modula la calidad final del producto (ejemplo de la microoxigenación del vino).

Así, podemos imaginar que, para una OIR elevada, algunos vinos podrán protegerse más o menos tiempo de una evolución defectuosa de los aromas de reducción (col, huevo podrido, etc.). Por el contrario, para otras tipologías de vinos, elaborados para la guarda y crianza, este aporte rápido tendrá menos impacto y solo la OTR: (Oxygen Transfert Rate, cinética de transferencia de oxígeno a través del tapón en régimen estacionario) condicionará la calidad del vino conservado en botella. Así, un aporte lento y dosificado durante varios años podrá llevar el vino a una complejidad aromática, que también se llama “bouquet de reducción”.

Otros trabajos, que permiten definir mejor las necesidades de oxígeno de los vinos en botella en función de la cepa, de la madurez de la uva, del modo de vinificación y de crianza serán objeto de posteriores publicaciones.

Referencias

DIÉVAL, J.B., VIDAL, S., AAGAARD, O., 2011. Measurement of the oxygen transmission rate of co-extruded wine bottle closures using a luminescence-based technique. *Packaging Technology and Science* 24, 375-385.

GODDEN, P., LEIGH, F., FIELD, J., GISHEN, M., COULTER, A., VALENTE, P., HOJ, P., ROBINSON, E., 2001. Wine bottle closures: physical characteristics and effect on composition and sensory properties of a Semillon wine. 1. Performance up to 20 months post-bottling. *Aust. J. Grape Wine Res* 7, 64-105.

LOPES, P., SAUCIER, C., GLORIES, Y., 2005. Nondestructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in winemaking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 6967-6973.

LOPES, P., SAUCIER, C., TEISSEDE, P.-L., GLORIES, Y., 2007. Main Routes of Oxygen Ingress through Different Closures into Wine Bottles. *J. Agric. Food Chem* 55, 5167-5170.

OLIVEIRA, V., LOPES, P., CABRAL, M., PEREIRA, H., 2013. Kinetics of oxygen ingress into wine bottles closed with natural cork stoppers of different qualities. *American Journal of Enology and Viticulture* 64, 395-399.

RABIOT, D., SANCHEZ, J., ARACIL, J.M., 1999. Study of the oxygen transfer through synthetic corks for wine conservation. *Second European Congress of Chemical Engineering*, Montpellier.

UGLIANO, M., BÉGRAND, S., DIÉVAL, J.B., VIDAL, S., 2015. Critical oxygen levels affecting wine aroma: Relevant sensory attributes, related aroma compounds, and possible mechanisms. *ACS Symposium Series*, pp. 205-216.

VIDAL, J.C., TOITOT, C., BOULET, J.C., 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* 38, 191-200.

Nuestros equipos,
espacios y tecnologías
junto a tu producto dan
sentido a cada etiqueta.

#todosuma

