

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, MORFOLÓGICAS Y CURVA DE HUMECTACIÓN DE LOS CHIPS DE *Quercus petraea* DE USO ENOLÓGICO.

Casado M¹., Muñoz T¹, Cárcel LM¹, Del Alamo M^{a2}, Pando V³

¹ Departamento de Ingeniería Agrícola y Forestal. ²Departamento de Química Analítica

³Departamento de Estadística e Investigación operativa. Escuela Técnica Superior de Ingenierías Agrarias. Tef:979 108357. Avda. Madrid 57. 34004 Palencia. Milac@iaf.uva.es

Resumen.

Este trabajo analiza las características morfológicas y propiedades físicas como son entre otras la humedad, la densidad, la porosidad, la composición polifenólica y curva de humectación de virutas de *Quercus petraea* de uso enológico. Las muestras se seleccionaron al azar de cuatro sacos distintos de chips; seco al aire, tostado a < 180 °C, a 180° C y a 210 °C. La finalidad del estudio es conocer en una primera etapa los aspectos generales y fundamentales de la geometría de las virutas de roble que se comercializan para el tratamiento de vinos. En una segunda fase se analizará por una parte la evolución de un mismo vino con este método comparándolo con en el sistema tradicional de barricas de roble, y por otra se estudiará la modificación en la estructura anatómica en las virutas así como su composición química.

Palabras clave: sistemas de envejecido, virutas, densidad, roble.

INTRODUCCIÓN.

El origen de la crianza de los vinos coincide con la necesidad de transportarlo desde las zonas de producción hasta los puntos de consumo. Además la madera es un material que libera constituyentes olorosos dando matices de vainilla, maleza, regaliz..., y con una oxigenación cuidada permite un progreso adecuado de los compuestos fenólicos, tanto desde el punto de vista gustativo como visual.

El empleo de trozos de madera de roble para conseguir que un vino alcance algunas de las propiedades de los vinos envejecidos en barricas de roble, ha hecho que en el mercado se encuentren distintos productos que pretenden abaratar el precio del envejecimiento. Los primeros intentos se realizaron con vinos envejecidos artificialmente mediante la adición de las sustancias químicas que liberaba la madera, pero los resultados mostraron un vino con una calidad muy limitada, otra propuesta es el empleo de chips de madera de roble en recipientes de acero inoxidable con una tecnología capaz de permitir el control de diversos factores tecnológicos (BERMÚDEZ J. 2002).

MATERIAL Y MÉTODOS.

El material objeto de estudio son chips de las especies *Quercus petraea*. Procedente de bosques franceses que producen roble para toneles de las regiones de Allier, Vosges y Normandie. Esta materia prima es secada al aire durante 18 meses, cortada en virutas de varios tamaños y posteriormente son tostados a diferentes temperaturas <180°, 180° y 210 °C (Figura I.). Se comercializan en sacos de 10 kg aptos para el consumo alimentario, envasados por separado para cada tipo de tostado. Los análisis que se realizaron a la madera fueron; su caracterización morfológica, la determinación de las propiedades físicas con mayor trascendencia en los procesos enológicos, la composición polifenólica y la curva de humectación.

Características morfológicas.

Se seleccionó al azar un 1 kg de chips de cada uno de los 4 tipos y se clasificaron por tamaños con tamices de 5 mm, 13 mm y 19 mm de diámetro de luz, desechándose la de tamaño menor a 5 mm por ser demasiados pequeñas y contener fragmentos de virutas irregulares así como partículas de polvo. En la determinación de las dimensiones, se empleó un calibre digital para el largo y ancho, y un tornillo micrométrico para el espesor, con una precisión de 0,05 milímetros y 0,01 milímetros

respectivamente.

Características físicas.

La determinación de las características físicas se realizó siguiendo la norma UNE y EN en concreto se han analizado las siguientes:

- Contenido de humedad. EN13183-1:2002 “Contenido de humedad de una pieza de madera aserrada. Parte 1: Determinación por el método de secado en estufa”.
- Peso específico. UNE 56531:1977 “Características físico-mecánicas de la madera. Determinación del peso específico”.
- Contracción volumétrica. UNE 56533:1977 “Características físico-mecánicas de la madera. Determinación de las contracciones lineales y volumétricas”.

Análisis de Polifenoles totales y del color del extracto.

Se determinaron los fenoles totales según el método “Folin – Ciocalteu” basado en el poder reductor de los fenoles.

Los ensayos de polifenoles totales y color del extracto de realizaron por triplicado para los chips secos al aire de tamaño 13-19 mm (son los que se incorporan al vino en mayor proporción según las recomendaciones del fabricante) en los siguientes estados: antes de sumergirlas en vino, a las tres horas de estar sumergidos, a la semana y a las dos semanas de estar en contacto con vino en las dosis que recomienda el fabricante (3 gr/l). Una vez preparada la muestra en los matraces, se taponan, se agitan y tras permanecer una hora en reposo, se midió la absorvancia de la muestra frente al blanco a una longitud de onda de 750 nm. La medida se realizó en un espectrofotómetro UV-V (Figura II), utilizando cubetas de cuarzo en forma de prisma cuadrangular con un camino óptico de 1cm. Primero se fijó un autocero con el blanco, se introduce la longitud de onda, y finalmente se midió la absorvancia haciendo pasar un rayo de luz por la cubeta de la muestra. La lectura anterior se transformó en miligramos de ácido gálico por gramo de serrín seco mediante una recta de calibrado. El color del extracto se analizó en un espectrofotómetro UV-V con una longitud de onda de 420 nm.

Curvas de humectación

Durante el proceso de inmersión de los chips en el vino tiene lugar una absorción de vino por parte de estos fragmentos de madera hasta que se encuentran saturados de fluido. Puesto que se trata básicamente de una solución hidroalcohólica, en una primera aproximación se puede estudiar la absorción de vino por los chips realizando ensayos de absorción de agua. La determinación de la curva de humectación se seleccionaron los chips con una tamaño de 13-19 mm. Respecto al grado de tostado se eligieron los chips tratados a temperaturas $<180^{\circ}$ C. El ensayo se realizó en un baño termostático (Figura III) con agua destilada a cuatro temperaturas distintas: 10° C, 14° C, 18° C y 22° C con una duración total de cuatro horas y media. Durante la primera media hora se tomó el peso cada 5 minutos, después hasta los 180 minutos cada 15 minutos y finalmente cada 30 minutos.

Los modelos desarrollados para el estudio de la absorción de agua en procesos de remojo se pueden dividir en dos grandes bloques: los modelos que emplean ecuaciones empíricas o semiempíricas, y los modelos difusivos basados en el movimiento del agua por fenómenos de difusión en el interior del producto. Entre los primeros el modelo más ampliamente utilizado es el desarrollado por PELEG M. (1988), el cual ha sido ampliamente aplicado en alimentos (avellanas, cacahuete, garbanzos, soja, etc.) por diversos autores y proporciona de manera fiable y sencilla una relación entre la humedad del producto y el tiempo de remojo.

Según PELEG M. (1988) la ecuación se ajusta adecuadamente a productos con una curva de humectación característica, la cual representa el contenido de agua en función del tiempo de remojo, mostrando un tramo inicial de velocidad de absorción elevada, una zona intermedia curva, y un tramo final asintótico a una humedad final de equilibrio. La expresión de dicha ecuación es la

siguiente:

$$M_t = M_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 t}$$

Donde: M_t es la humedad de la muestra a un tiempo t , M_0 es la humedad inicial de la muestra (ambas en % en base seca), y K_1 ($\text{h } \%^{-1}$) y K_2 ($\text{h } \%^{-1}$) son denominadas las constantes de Peleg.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En relación a la morfología de los chips la proporción de tamaños según peso más abundante en los sacos de virutas es el de 5 -13 mm que está entre el 55,8 al 61,9%, después los chips de 13 - 19 mm con porcentajes entre 24,1 a 32,7%, los mayores de 19 mm aparecen entre un 2,3 a 4,3% y finalmente los menores de 5 mm suponen entre el 6,8-7,6%.

La Densidad óptica a 420 nm de los chips secos al aire es similar las especies de *Quercus alba* de procedencia americano y los robles españoles *Quercus robur*, *Q. petraea* y *Q. pyrenaica* resultado que coincide con estudios similares CADAHÍA, E. et al (2001) y GARCÍA, A. (1999). La composición polifenólica de las virutas muestra un contenido en ácido gálico es similar a los robles españoles *Quercus robur*, *Q. petraea* y *Q. pyrenaica*, al *Q. robur* francés y superior a las especies más usadas en tonelería *Q. petraea* francés y *Q. alba* americano resultado que coincide con estudios similares CADAHÍA, E. et al (2001). El contenido en ácido gálico disminuye a lo largo del periodo de envejecimiento como muestra la Tabla II.

El contenido de humedad de los chips que no tratados con calor, como era previsible, es significativamente superior respecto de los sometidos a un proceso de tostado, como se observa en la tabla III tienen un contenido de agua del 14,92% para el primer caso frente un valor próximo al 4% para los tostados. No hay diferencias significativas respecto a la humedad de las virutas ni entre los distintos tamaños dentro de cada grupo, ni entre los distintos grados de tostado. En la tabla I se refleja el valor medio y desviación típica del contenido de humedad en los chips según tostado y tamaños.

El peso específico de los chips de *Quercus petraea* que se comercializan para uso enológico está entre 0,61 a 0,70 gr/cm^3 valores superiores a las especies de *Quercus alba* y *Quercus petraea* más usadas en tonelería GARCÍA, A. (1999) y más parecido a la madera de los robles nacionales como *Quercus robur* y *pyrenaica* (FERNÁNDEZ L., et al 2005). Los chips calentados a temperaturas superiores a 210° C tienen una densidad significativamente inferior al resto de las virutas como se aprecia en la tabla IV.

Las curvas de humectación de los chips tostados a < 180° C para las distintas temperaturas: 10° C, 14 °C, 18° C y 22° C en función del tiempo de remojo son las que se pueden apreciar en la Figura I. Se observa una rápida absorción inicial de agua en las primeras fases de la inmersión, tendiendo a disminuir progresivamente la velocidad de absorción de agua hasta llegar a un aparente estabilización o asíntota por saturación del producto. Se realizó un análisis de comparación de rectas de regresión con los datos experimentales linealizados, empleando variables dummy, se comprobó la dependencia de la absorción de agua respecto de la temperatura, ya que, tal como se puede comprobar en la Tabla V, existen diferencias significativas, tanto para la pendiente (K_2) como para la coordenada en el origen (K_1). Los parámetros obtenidos del ajuste a la ecuación de Peleg son los que aparecen reflejados en la Tabla VI. Como puede comprobarse el ajuste a la ecuación posee un alto coeficiente de correlación a todas las temperaturas, por lo que es un modelo que podría ser utilizado en la práctica. Los valores de K_1 y K_2 son menores que los observados para otros productos de naturaleza celulósica como la cáscara del piñón (CÁRCEL, L. 2004), por lo que la velocidad absorción de agua inicial será menor y la humedad de equilibrio mayor.

CONCLUSIONES.

El tamaño de las virutas más utilizados para uso enológico esta entre los 5 a 19 mm que suponen más del 79% en peso del total de los chips que se comercializan en sacos de 10 kg.

El peso específico de los chips que se comercializan para uso enológico ofrece valores superiores a las especies de *Quercus alba* y *Quercus petraea* más usadas en tonelería, siendo dichos valores de peso específico más parecidos a la madera de los robles nacionales como *Quercus robur* y *pyrenaica*.

Teniendo en cuanto la composición polifenólica, de reconocidas características sensoriales, se puede concluir que los chips sin tostar que se comercializan para uso enológico tienen un contenido en ácido gálico similar a los robles españoles *Quercus robur*, *Q. petraea* y *Q. pyrenaica*, al *Q. robur* francés y superior a las especies más usadas en tonelería *Q. petraea* francés y *Q. alba* americano. Por lo que considerando este aspecto las especies de robles nacionales podrían ser empleadas para la obtención de virutas de roble con uso enológico.

Las curvas de humectación de las virutas tostadas a menos de 180°C indican que a mayor temperatura la humectación aumenta y que dicha temperatura influye significativamente. Estas curvas definen la ecuación de la curva de humectación estándar con la que seguir una pauta de actuación para analizar finalmente la humectación de las virutas con vino en el proceso enológico. Se ha observado una rápida absorción inicial de agua en las primeras fases de la inmersión, tendiendo a disminuir progresivamente la velocidad de absorción de agua hasta llegar a una aparente estabilización o asíntota por saturación del producto a las 4 horas.

Tabla I. Propiedades físicas; humedad, coeficiente de contracción volumétrica y peso específico, se muestran medias y desviaciones típicas para los distintos tipos de chips .

	Tamaño (mm)	Nº	HUMEDAD		COEF. CONTRACCIÓN VOLUMETRICA		PESO ESPECÍFICO	
			Media	Std. Dev.	Media	Std. Dev.	Media	Std. Dev.
Sin tostar	5 a 13	20	14,21 %	1,16	0,24	0,09	0,67	0,09
	13 a 19	20	15,28 %	0,71	0,20	0,07	0,72	0,09
	> 19	20	15,28 %	0,74	0,12	0,03	0,70	0,07
	Media	60	14,92 %	0,87	0,19	0,06	0,70	0,08
Tostado < 180° C	De 5 a 13	20	3,44 %	0,34	0,05	0,03	0,76	0,10
	13 a 19	20	3,57 %	0,26	0,05	0,01	0,67	0,09
	> 19	20	6,48 %	0,92	0,04	0,01	0,60	0,06
	Media	60	4,50 %	0,51	0,05	0,02	0,68	0,08
Tostada a 180°C	5 a 13	20	3,58 %	0,30	0,23	0,08	0,66	0,10
	13 a 19	20	3,69 %	0,32	0,21	0,13	0,66	0,17
	> 19	20	3,99 %	0,47	0,21	0,07	0,59	0,08
	Media	60	3,76 %	0,36	0,22	0,09	0,64	0,12
Tostada a 210°C	5 a 13	20	3,45 %	0,54	0,22	0,13	0,60	0,15
	13 a 19	20	3,77 %	0,60	0,20	0,06	0,60	0,08
	> 19	20	3,69 %	0,74	0,22	0,07	0,64	0,09
	Media	60	3,64 %	0,63	0,21	0,09	0,61	0,10

Gráfico. I. Curvas de humectación a temperaturas de 10, 14, 18 y 22° C en el tiempo (horas) para los chips tostados a <180°C.

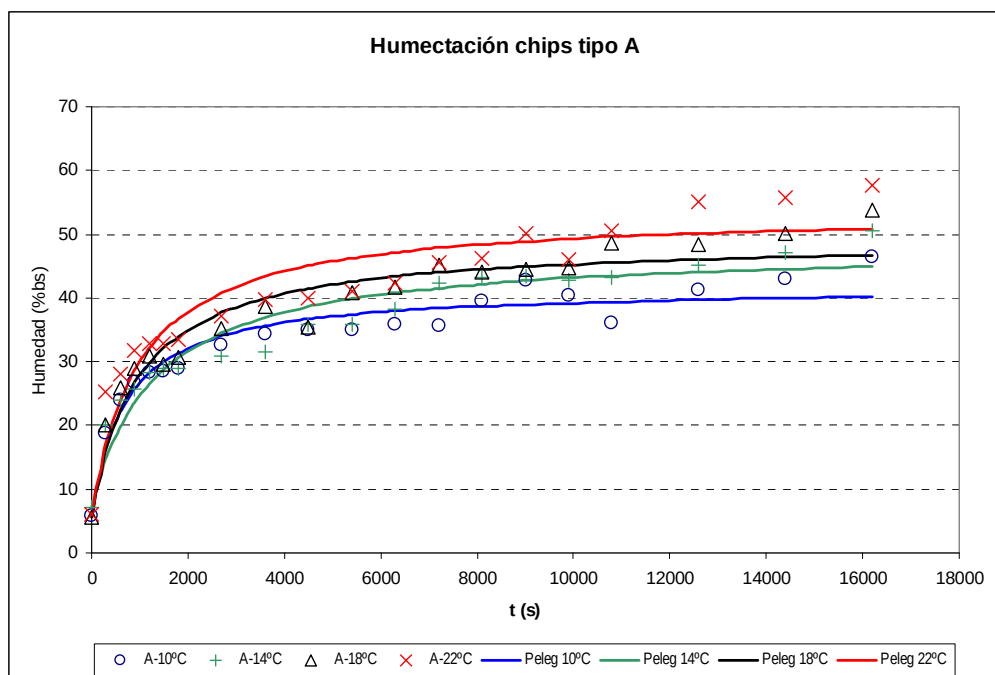


Tabla II. Densidad óptica (D.O.) a 420 nm y composición polifenólica (mg ácido gálico/g serrín) de chips no tostados.

Medida del color y determinación de Polifenoles Totales					
Tiempo de exposición	Color		Polifenoles Totales		
	D.O. (420nm)	Des. estándar	D.O. (750nm)	PT (mg gálico/g serrín)	Des. estándar
0 horas	0,223	0,002	0,444	0,565	0,027
3 horas	0,207	0,006	0,369	0,457	0,033
1 semana	0,216	0,039	0,358	0,442	0,091
2 semanas	0,278	0,028	0,334	0,407	0,120

Tabla III.- ANOVA Test de Tukey en modelo balanceado, para la HUMEDAD

Variables categóricas	{1}	{2}	{3}	{4}
	4,500954	14,92405	3,757019	3,637796
Sin tostar {1}		0,000150*	0,117120	0,051080
Tostado < 180°C {2}	0,000150*		0,000150*	0,000150*
Tostada 180°C {3}	0,117120	0,000150*		0,983603
Tostado 210° C {4}	0,051080	0,000150*	0,983603	

Tabla IV.- ANOVA Test de Tukey en modelo balanceado, para la DENSIDAD.

Variables categóricas	{1}	{2}	{3}	{4}
	0,6772209	0,6989339	0,6376065	0,6119396
Sin tostar {1}		0,686350	0,181872	0,004946*
Tostado < 180°C {2}	0,686350		0,009739*	0,000062*
Tostada 180°C {3}	0,181872	0,009739*		0,558796
Tostado 210° C {4}	0,004946*	0,000062*	0,558796	

Tabla V.- ANOVA para las Variables en el Orden Ajustado de las curvas de humectación.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Raiz Cuadrada	F-Ratio	P-Valor
Tiempo_s	2,49319E6	1	2,49319E6	5463,79	0,0000
Punto de corte	60496,3	3	20165,4 44,19	0,0000	
Pendiente	35431,0	3	11810,3	25,88	0,0000
Modelo	2,58912E6	7			

Tabla VI. Coeficientes de los ajustes al modelo de Peleg.

Temperatura (°C)	K1 (h ⁻¹)	K2 (h ⁻¹)	R ² (%)	Humedad equilibrio (% bs)	Velocidad inicial (% h ⁻¹)	Tiempo equilibrio (h)
10	0.0056	0.0283	94.58	41.235689	178.5714286	2.43
14	0.00915	0.0245	91.89	46.7163265	109.2896175	3.51
18	0.0061	0.0231	94.04	49.1900433	163.9344262	3.11
22	0.0057	0.0212	88.26	53.0698113	175.4385965	3.29



Figura I. Chips de *Quercus petraea* para uso enológico.



Figura II. Espectrofotómetro ultravioleta.



Figura III. Baño termostático.

Agradecimientos.

Los autores quieren expresar su agradecimiento al INIA VIN03-034-C2 y a la Junta de Castilla y León VA124/04, y a la empresa OenoAz3.

BIBLIOGRAFÍA.

- BERMÚDEZ, J.; 2002. La utilización de madera en la industria alimentaria. *Revista CIS-Madera* N°9 2º Semestre. 24-41.
- CADAHÍA, E.; FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B.; VAREA, S.; GARCÍA-VALLEJO, M.C. 2001. Variación de la composición fenólica de madera de duramen de roble español durante el proceso de secado natural: Comparación con madera de roble francés y americano. *Congreso Forestal Español*,

Granada. Página 601-607

- CARCEL, L.; 2004. Relación entre el contenido en agua y las propiedades físicas de *Pinus pinea* L. que intervienen en el proceso de cascado. *Tesis doctoral*. No publicada. Universidad de Valladolid.
- GARCÍA, A.; 1999. Caracterización de algunas especies del género *Quercus* para su aplicación enológica. *Proyecto Fin de Carrera, Universidad Politécnica de Madrid*
- FERNÁNDEZ L., et al 2005. Caracterización fisico-química de la madera de especies del género *Quercus* para su aplicación enológica. *Proyecto Fin de Carrera, E.T.S. Ingenierías Agrarias. Palencia*.
- PELEG, M. (1988). An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science*. 53 (4), 1216-1219.