

Búsqueda de un método de análisis adaptado a la medida del OTR de obturadores después de un largo envejecimiento en botella

Alexandre Pons^{1,2}, Christophe Loisel³

¹ Tonnellerie Seguin Moreau – Cognac – Francia. ² Unidad de investigación en enología - EA 4577 USC 1366 INRAE - ISVV- Univ. de Burdeos – Villenave-d'Ornon – Francia. ³ Diam Bouchage – Céret – Francia.



Extracto de la Revue des Œnologues n° 180
search.oeno.tm.fr

Introducción

Nuestro trabajo reciente ha permitido concretar el impacto del OTR (Oxygen Transfer Rate) del obturador sobre la evolución del aroma de los vinos blancos de Sauvignon durante un largo período de crianza de 10 años (Pons y al., 2019) y de rosados durante un período de 3 años (Cayla y al., 2019). Hoy en día, esta característica física de los corchos, se mide, muy a menudo, mediante el método de luminiscencia, conocido como Presens (Diéval y al., 2011). Este último, se aplica con mayor frecuencia a la medición del OTR de los tapones jóvenes para un nivel de transferencia de 0,1 mg / año hasta más de 40 mg / año (Roberston, 2009). Las cápsulas de rosca con juntas de estaño, son las más herméticas, mientras que los tapones de corcho natural, debido a su

heterogeneidad estructural, presentan una variabilidad extrema en el nivel del OTR.

Asimismo, con el fin de completar nuestro conocimiento sobre la estabilidad del OTR durante la crianza y su impacto en el color, aroma y sabor del vino, presentamos, en este artículo, los resultados de un estudio comparativo de protocolos aplicados a la medición del OTR de numerosos tapones « envejecidos » provenientes de diferentes estudios.

Material y métodos

Presentación de la técnica de medición del OTR de tapones por coulometría

El estudio comparativo de los protocolos de medición del OTR por coulometría (COUL) fue realizado por dos laboratorios independientes, utilizando un sensor

coulombimétrico absoluto. Esta técnica se utiliza actualmente en la industria para medida del OTR de envases (normas ASTM D 3985 y ISO 15105-2: 2003). Recientemente, se ha aplicado para la medición del OTR de los tapones según el siguiente protocolo. Una vez cortado el cuello de la botella, se sella sobre un soporte metálico rígido que permite introducir un flujo de nitrógeno (gas vector) en el cuello, barriendo la superficie del tapón. La parte exterior del obturador, se deja al aire libre (O₂, 21 %) o se conecta a una fuente de oxígeno puro (O₂, 100 %). La cantidad de oxígeno que migra través del obturador de prueba, es arrastrado por el gas portador hacia el detector. Antes de la medición del OTR real, es indispensable un período de desgasificación de aproximadamente de entre uno a tres meses. Permite la eliminación del oxígeno residual presente en las lenticelas del tapón de corcho que podría llevar a una sobreestimación de la medición. Durante esta etapa, el gas vector, nitrógeno en nuestros experimentos, se puede usar seco (S) o húmedo (H). Una vez que se ha completado este proceso de desgasificación, puede comenzar la medición del OTR. Las características de los métodos de medición coulombimétrica (COUL) seleccionados en el marco de este proyecto, son los siguientes. El método COUL 1 utiliza aire y nitrógeno seco durante la fase de desorción. El método COUL 2 utiliza oxígeno puro y nitrógeno húmedo. El método COUL 3 corresponde a un método híbrido entre los métodos COUL 1 y COUL 2, utilizando nitrógeno húmedo y aire.

Elección de vinos

Estudio 1 – Determinación del OTR de los tapones de corcho después de 11 años de conservación

Las muestras de vino seleccionadas para este estudio provienen de un experimento realizado con diferentes vinos blancos Sauvignon taponados con tapones de corcho natural y otros obturadores: tres tapones micro aglomerados Diam de OTR creciente (Diam 30 P0.07, Diam 5 P0.15, Diam 5 P0.35), tres obturadores sintéticos y dos tapones de rosca (Pons y al., 2019). Los OTR de cada uno de los obturadores se muestran en la **tabla 1**.

Estudio 2 – Determinación del OTR de los corchos seleccionados para la conservación de vinos rosados después de 3 años

Estas muestras de vino provienen de un proyecto descrito anteriormente (Cayla y al., 2019). El objetivo era comparar la evolución de los vinos rosados conservados con 2 corchos micro aglomerados (Diam 30 P0.07, Diam 5 P0.35), un obturador sintético y un corcho natural. El conjunto de obturadores sintéticos utilizados en estos dos estudios están enumerados del 1 al 4 según su nivel creciente de OTR.

Tabla 1: Característica y distribución de los tapones seleccionados (x) para la conservación de vinos Sauvignon (estudio 1, 11 años) y vinos rosados (estudio 2, 3 años).

Tapones	OTR (mg/año)	Vinos	
		Sauvignon blanco	Rosado
Cápsula de saran	< 0,1 ²	x	-
Diámetro 30-P0.07	0,3 ²	x	x
Diámetro D5-P0.15	0,4 ²	x	x
Cápsula de Saranex	0,5 ²	x	-
Diámetro D5-P0.35	0,6 ²	x	-
Sintético 1	0,6 ²	x	-
Sintético 2	1,1 ²	-	x
Sintético 3	1,5 ²	x	-
Sintético 4	4,6 ²	x	-
Corcho natural	0,1 – 40 ¹	x	x

¹ Roberston (2009).

² Valores OTR que se encuentran en las fichas técnicas de los proveedores.

Resultados

Evaluación del OTR de 9 obturadores diferentes tras 11 años de conservación en botella (método COUL 1)

En primer lugar, todas las muestras de vino del estudio 1 se analizaron mediante el método COUL 1, es decir, utilizando N₂ seco y 21 % de O₂ (aire ambiente). Como se presenta en la **figura 1**, mostramos que el rango del OTR encontrado después de 11 años de conservación, es extremadamente amplio, desde 0,07 mg / año para la cápsula de película de estaño Saran, hasta más de 120 mg / año para uno de los obturadores en corcho natural. Los valores medios se pueden estructurar en tres grupos. El primer grupo tiene un nivel de OTR inferior a 1 mg / año en el que encontramos las cápsulas, el tapón de corcho Diam 30-P007micro aglomerado, y el sintético 1. El segundo grupo, entre 3 y 6 mg / año, en el que encontramos el tapón sintético 3 y el obturador micro aglomerado D5-P0 15. Dentro del último grupo con mayor nivel de OTR, entre 6 a 7 mg/año, encontramos los obturadores D5-P0.35 y sintéticos 4 así como los tapones de corcho natural.

Los tapones de rosca son conocidos por su baja OTR, confirmamos este resultado para la cápsula de Saran, después de 11 años de conservación (**figura 1A**). Por otro lado, para la cápsula Saranex, la gama de OTR encontrado es muy importante. Dado el carácter industrial de la producción de estos obturadores, los resultados son muy sorprendentes. Lo que quizás fue debido a un golpe que se produjo durante la conservación. Después de 11 años de conservación, los tapones sintéticos tienen niveles de OTR significativamente más altos que al origen. Por otro lado, la jerarquización de los obturadores según su OTR₀ permanece inalterada. Así, el método COUL 1 es adecuado para medir la OTR de cierres sintéticos y de tipo tapón de rosca después de un largo período de conservación en botella.

En cuanto al rendimiento de los tapones de corcho, mostramos que la jerarquía de los obturadores micro aglomerados es similar a la descrita al principio del proyecto (**tabla 1**), es decir OTRD30-P0, 07> OTRD5-P0, 15> OTRD5-P0, 35. Después de 11 años de conservación, el reparto del OTR del obturador D30-P0, 07 sigue siendo estrictamente inferior a 0,8 mg / año, muy cerca a las características técnicas iniciales (0,3 mg / año). Este tipo de tapón ofrece la garantía de un aporte de oxígeno reconocido y débil a lo largo de la vida del vino: desde su embotellado hasta su apertura para degustación. Sin embargo, en referencia a los otros tres obturadores, los valores encontrados son bastante elevados y muy importantes para los corchos naturales (**figura 1B**). Estos resultados podrían tener su origen en la aplicación del método de medición. De hecho, el laboratorio que aplica el método COUL1, utiliza nitrógeno seco para la desorción del oxígeno presente

en el tapón. Como se mencionó anteriormente, esta fase puede durar varios meses. Asimismo, no se excluye que los tapones de corcho, que presentan un nivel variable de higrometría (impregnación), puedan secarse durante esta fase, provocando así, de forma artificial, una sobreestimación significativa de OTR. Es muy probable que este tipo de fenómeno sea el que observamos después de 11 años de conservación para varios obturadores de corcho. Además, proponemos comparar los resultados del método COUL 1 para una selección de cuatro obturadores de OTR diferenciados, con los de otro laboratorio que utiliza nitrógeno húmedo para la desorción y oxígeno puro durante la medición (método COUL2).

Impacto de la humedad del nitrógeno utilizado durante la fase de desorción en la medición del OTR

Los resultados del impacto del método de medición en el valor de OTR del obturador se presentan en la **tabla 2**. Mostramos que los resultados de OTR de 11 años obtenidos por los métodos COUL 1 y COUL2 son en promedio más altos que el OTR₀. Además, dependiendo del método utilizado, la jerarquización de los obturadores, según su OTR₀, no es sistemáticamente respetada; algunos valores son muy sorprendentes. Este es, por ejemplo, el caso de la muestra que presenta un valor OTR de 18,2 mg / año con el método COUL 1 y 0,9 mg / año con el método COUL2 (los resultados se redujeron al 21 % O₂). No se descarta que este tipo de obturador se haya humedecido un poco durante el envejecimiento y que la aplicación del protocolo de preparación de muestras haya provocado que se seque. Por tanto, estos resultados confirman claramente la importancia de utilizar nitrógeno húmedo para evitar que los tapones de corcho se sequen durante la medición. En la **tabla 2**, hemos reducido

Figura 1: Distribución de los valores del OTR de 11 años para A) tapones sintéticos y tapones de rosca, B) corcho natural y micro aglomerados, obtenidos por el método COUL 1 (N₂ seco, 21 % O₂). La línea horizontal corresponde al valor medio de cada grupo.

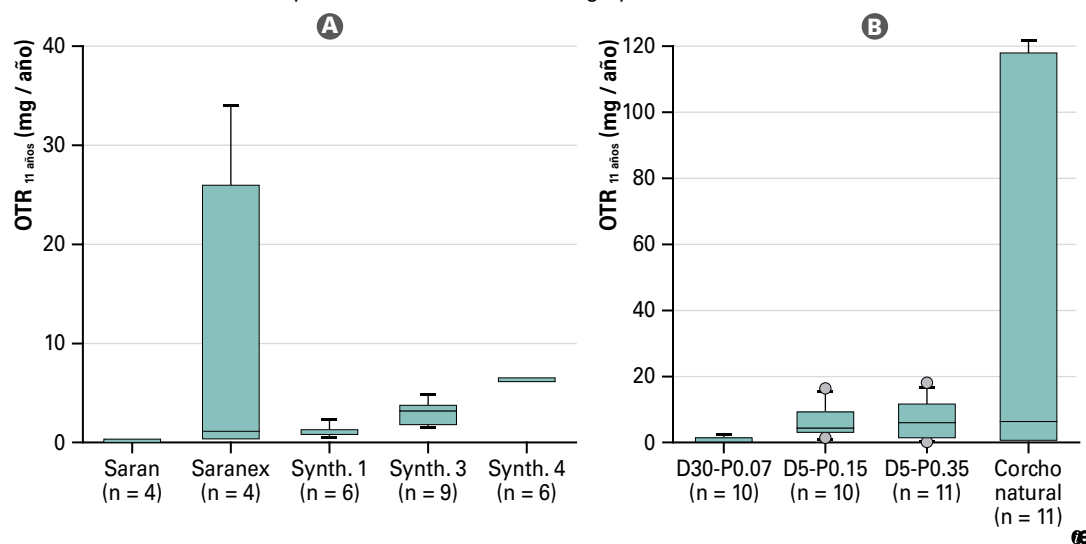
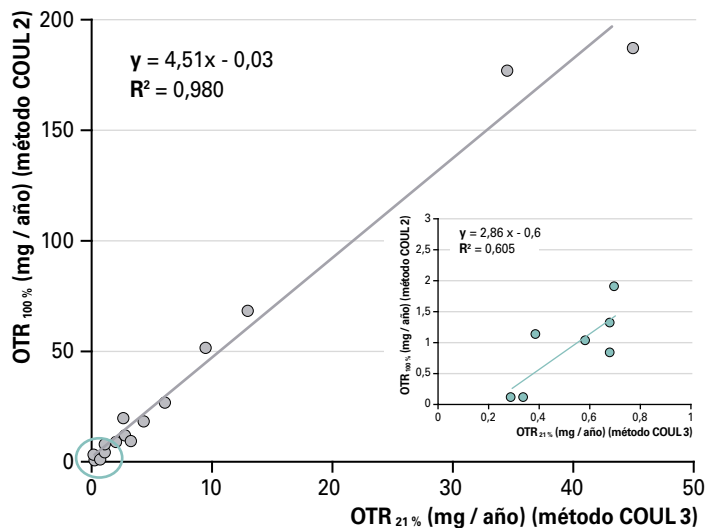


Tabla 2: Comparación de los niveles medios de OTR (mg / año) de cierres micro aglomerados y sintéticos tras 11 años de conservación en botella según el tipo de método.

Fecha	Método	[O ₂] _{exterior}	OTR (mg/año)			
			D30-P0.07	D5-P0.15	D5-P0.35	Synth. 4
T0 ^{1,2}	/	/	0,3	0,4	0,6	4,6
11 años	COUL1 (N ₂ seco)	21 %	1,6	18,2	3,2	5,7
	COUL2 (N ₂ húmedo)	100 % (21 %) ²	0,5 (0,1) ²	4,2 (0,9)	8,2 (1,7)	48,9 (10,3)

¹ OTR retrouvés sur les fiches techniques en 2008. ² Valores OTR calculados correspondientes a un [O₂]_{externo} del 21 %.

■ **Figura 2: Correlación entre los valores OTR obtenidos por la técnica COUL2 (N₂ húmedo, 100 % O₂) y COUL3 (N₂ húmedo, 21 % O₂) para tapones de corcho natural y micro aglomerado (de 11 años) (n = 20).**



deliberadamente los resultados de OTR obtenidos con oxígeno puro (100 %) a 21 % de oxígeno para facilitar la comparación de los dos métodos. Desde un punto de vista teórico, es posible acercarse a una medición del OTR en aire ambiente dividiendo por 4,76 todos los valores obtenidos al 100 %. Pero, ¿esta hipótesis es válida para toda la gama de tapones OTR utilizados para la conservación del vino? ¿Realmente podemos aplicar este factor con el simple propósito de evaluar mejor la cantidad real de oxígeno que recibirá un vino?

Para responder a esta pregunta, pedimos al laboratorio que analizara las mismas botellas de vino taponadas con corcho natural y tapones de corcho micro aglomerado con aire y oxígeno puro en condiciones de humedad controlada.

Como mostramos en la **figura 2**, la hipótesis formulada es válida para valores elevados de OTR (100 % OTR > 2 mg/año) pero sigue siendo menos seguro para valores bajos. Hay dos razones para esto. Primero, los valores de OTR bajos se acercan a los límites de detección del aparato

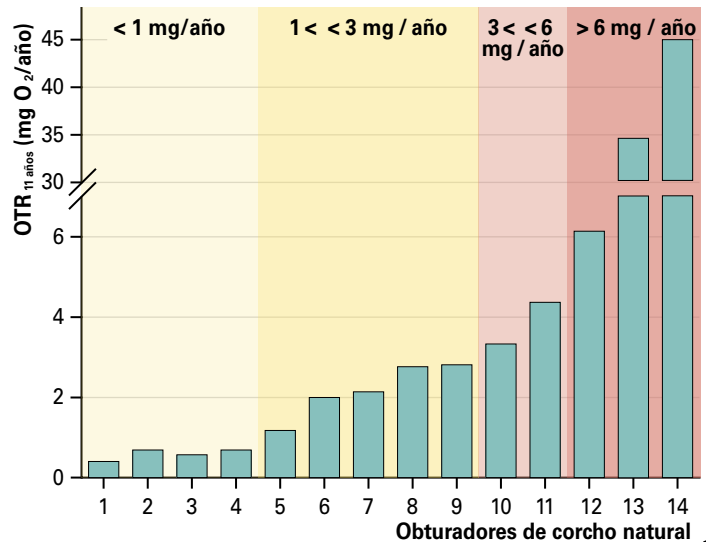
y, por lo tanto, el error asociado con la medición es mayor. Entonces, otro parámetro a tener en cuenta es la duración de la desorción necesaria para alcanzar el equilibrio: a menudo es mucho mayor para la medición al 100 % de O₂. En este caso, no se excluye que la medición se pueda realizar mientras no se alcance completamente la fase de equilibrio. Todos estos elementos resaltan la importancia de conocer las condiciones operativas de la medición OTR para su interpretación enológica. Es por ello que recomendamos una medición del OTR con nitrógeno húmedo y aire para tapones de corcho viejos (COUL3), con el fin de imitar las condiciones de conservación del vino embotellado.

Aplicación del método de medición coulombimétrico optimizado para la determinación del OTR de varios tapones de corcho y sintéticos después de 11 y 3 años de conservación

En esta última parte, presentamos los resultados de los dos estudios descritos anteriormente para los cuales se determinó el OTR de los tapones con el método COUL3. Uno corresponde a una crianza de vinos Sauvignon de 11 años, el otro de vinos rosados conservados durante 3 años.

Para el primer estudio, analizamos 14 tapones de corcho natural seleccionados para la conservación de un mismo vino Sauvignon. Los resultados de los niveles del OTR presentados en la **figura 3**, ilustran la gran heterogeneidad del corcho natural después de 11 años de conservación. Sin embargo, los valores son menos amplios que con el método COUL2 (**figura 1**) e ilustran la ventaja de la desorción bajo nitrógeno húmedo. El rango de OTR encontrado está entre 0,38 y 44,9 mg/año, mientras que el valor medio es de 2,5 mg/año. Así, el 28,5 % de los tapones tienen una OTR < 1 mg/año, el 36 % una OTR entre 1 y 3 mg/año, el 14 % una OTR entre 3 y 6 mg/año y el

■ **Figura 3: Valores de OTR (método COUL 3, N₂ húmedo, 21 % O₂) de tapones de corcho natural seleccionados para conservar un vino Sauvignon después de 11 años de conservación (n = 14). Representación de los niveles del OTR en orden ascendente y estructurado en 4 clases.**



«Si es Diam ¡digo Sí!»

Nathalie Blanc-Marest, Viticultora, Mas Carlot.
Bruno Le Breton, Viticultor, Domaine de la Jasse y Montlobre.

DIAM
El guardián de los aromas www.diam-cork.com

winitissimo © Photo: R. Spang

21,5 % una OTR superior a 6 mg / año, probablemente provocando una oxidación prematura de estos vinos blancos.

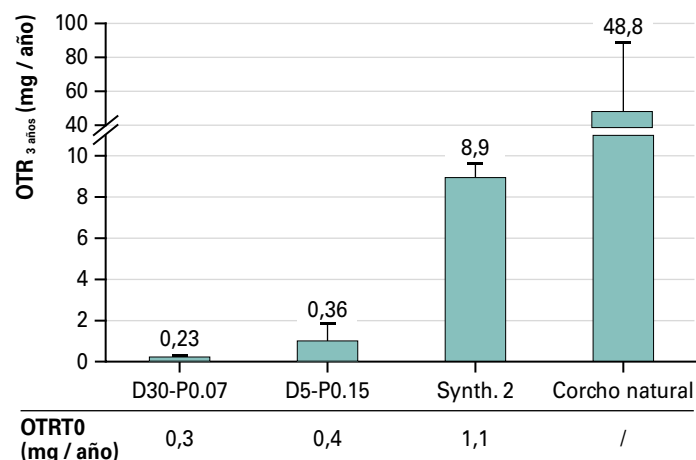
Para el segundo estudio, seleccionamos cuatro tapones para la conservación de vinos rosados. Después de 3 años de conservación, los tapones micro aglomerados presentan un rendimiento similar al de un tapón nuevo (**figura 4**). Por el contrario, el obturador sintético (Synth. 2) presenta una OTR casi 9 veces mayor que la que se presentó al inicio del proyecto. En esta etapa de conservación, el obturador de corcho natural y el sintético tienen una OTR muy superior a los demás, lo que nos da a entender un desarrollo oxidativo más rápido de los vinos rosados tapados con este tipo de obturador.

Conclusión

El objetivo de este estudio es identificar un protocolo de medición adecuado para determinar el OTR de botellas conservadas durante muchos años. Después de haber probado diferentes enfoques, mostramos que el llamado método coulombimétrico se adapta perfectamente a este objetivo, al tiempo que destaca el impacto de la preparación de los obturadores en la calidad de la medición. Así, controlar la hidratación del obturador durante la fase de desorción resulta ser un parámetro crucial para los tapones de corcho y condiciona la precisión de los resultados. Demostramos, precisamente, que en base a nuestra selección de obturadores de corcho, los niveles del OTR, tras 11 años de conservación, se sitúan entre 0,07 mg / año y 44,9 mg / año. A la vista de estos valores OTR, es muy probable que la composición del vino se vea profundamente afectada. ■

Nota del editor: las referencias bibliográficas de este artículo están disponibles en el sitio web de Revue des Œnologues: search.oeno.tm.fr

■ **Figura 4: Comparación de los niveles teóricos medios de OTR (OTRT0) de obturadores de corcho micro aglomerados, sintéticos y naturales, con los medidos después de 3 años de conservación en botella** (método COUL3, N₂ húmedo, 21 % O₂). Los valores corresponden a la media de cada grupo de obturadores (n = 3).



Artículo publicado con la amable autorización de la Revue des Œnologues

N° 180 Julio de 2021 – páginas 50 a 53

“Búsqueda de un método de análisis adaptado a la medida del OTR de obturadores después de un largo envejecimiento en botella” Alexandre Pons, Christophe Loisel.

El referente internacional de la actualidad vitivinícola científico-técnica, desde hace más de 40 años en Francia y en 60 países.

- Más de 6.000 artículos archivados por palabras clave search.oeno.tm.fr
- Contacto: infos@mail.oeno.tm.fr ■



Desde hace más de 10 años Diam revoluciona el mundo del vino. Como verdadera solución enológica, los tapones Diam preservan la adecuada crianza en botella tal y como la ha concebido su creador. Diam, el guardián de los aromas, presenta un comportamiento mecánico y una neutralidad sensorial* inigualables que, asociados a una permeabilidad controlada, permiten, año tras año, la expresión de los diferentes rasgos sensoriales de cada vino. Al elegir Diam, el bodeguero y el enólogo tienen la satisfacción de ofrecer lo mejor de su trabajo a los amantes del vino. «Si es Diam, ¡digo Sí!»

www.diam-cork.com

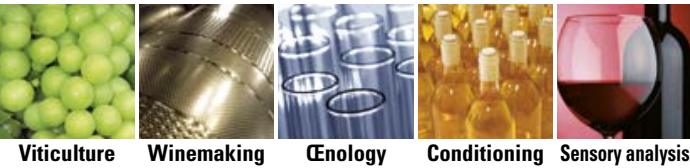
Jean-Claude Mas, Viticultor Propietario,
Domaines Paul Mas.



DIAM

El guardián de los aromas

revue des
œnologues
Science and techniques of grapevine and wine
et des techniques vitivinicoles
et œnologiques



The quarterly
journal of the
wine professionals
sector

search.oeno.tm.fr



Scientific & technical news

- For more than **40 years**, in 60 countries
- An **international journal** in french
- **Viticulture** | Œnology | **Conditioning**

The quarterly journal of the wine professionals sector

“Our readers are looking for **reliable information** and **specific technical advice** to achieve **concrete investments** and implement **operational solutions** in viticulture and œnology.

Now more than ever, it is essential to be **well informed** and by true professionals aware of **technical issues** of our sector”.

Henri-Laurent Arnould
Agronomist-Œnologue
Director of the Revue des Œnologues



At the source of the information

- **Free access** to a large corpus of scientific & technical information
- Information **evaluated** and **selected** for more than 40 years by the **Revue des Œnologues**

Faster to the point...

- **Quick access** by **keywords**
- Abstracts, bibliographies, lists of articles
- More than **6,000 articles** and **5,000 contributors**

