

ACTIVIDAD 1. Incidencia de la estructura y de distintos materiales de fabricación en la utilización de tinajas tradicionales (ya existentes) y tecnológicas (de nueva creación) para la elaboración de vinos.

TAREA 1.1. ESTUDIO ESTRUCTURAL Y DE MATERIALES DE LAS TINAJAS TRADICIONALES

Subtarea 1.1.6: Recubrimientos internos para tinajas tradicionales.

Sub-subtarea 1.1.6.1. Evaluación de la aptitud para contacto con alimento de recubrimientos internos –AINIA

Sub-subtarea 1.1.6.2. Ensayos de migración global –AINIA

Sub-subtarea 1.1.6.3. Determinación de la tasa de permeación de oxígeno de una tinaja de barro tradicional en condiciones de uso en bodega -UVaMOX

Sub-subtarea 1.1.6.4. Evaluación del efecto sobre la tasa de permeación del recubrimiento interior de la tinaja de barro tradicional- UVaMOX

Sub-subtarea 1.1.6.5. Seguimiento de la concentración de oxígeno disuelto de los vinos madurados en las tinajas del estudio-UVaMOX



Sub-subtarea 1.1.6.1. Evaluación de la aptitud para contacto con alimento de recubrimientos internos –AINIA

Dudas encontradas tinajas tradicionales:

- Fisuras y grietas
- Limpieza
- ¿que ocurre al vino durante la maduración en barro?

Soluciones planteadas:

- Recubrimientos interiores naturales
- Aptos para el contacto con los alimentos (vino)



Los recubrimiento empleados para las tinajas están formulado con:

Resina Colofonia: Esta sustancia se encuentra incluida en el listado de sustancias aptas para contacto alimentario según establece el Reglamento (UE) 10/2011.

Cera Amarilla de abejas: Se corresponde con el aditivo E-901, presente en el listado de aditivos permitidos de acuerdo con el Reglamento 1333/2008.

Almond Sweet Oil: Dudoso

Sub-subtarea 1.1.6.2. Ensayos de migración global –AINIA

Previo a la elección definitiva de los materiales a aplicar, para conocer la facilidad de aplicación, las condiciones de secado y el resultado tras la aplicación en PRADOREY hicimos varias pruebas con distintas proporciones de los materiales de recubrimiento empleando tiestos cerámicos.



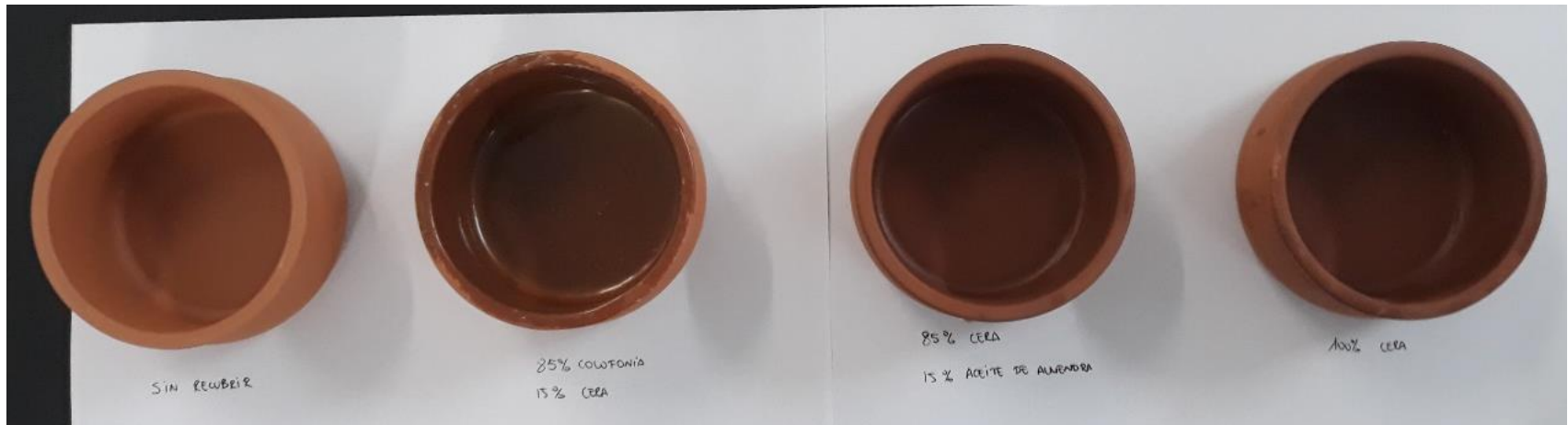
Recubrimientos elegidos:

85% Colofonia + 15% cera de abeja

85% cera de abeja + 15% aceite de almendra

100% cera de abeja

Preparamos cazuelitas de barro para enviar a AINIA y que analizaran la migración de los recubrimientos elegidos



- MÉTODO DE ENSAYO

Los ensayos de migración se han llevado a cabo por AINIA según la norma **UNE-En 1186-9**.

Como simulante se ha empleado etanol al 20% (v/v) y la forma de contacto ha sido por llenado.

En experimento consiste en llenar la cazuela de barro con etanol al 20% (v/v), se cierra con un cubre de vidrio y se incuba a 40°C en estático (sin agitación) durante 10 días. Pasados los 10 días, se evapora el simulante y se analiza el residuo (primer contacto).

Puesto que las tinajas están destinadas a varios usos, el ensayo hay que repetirlo. En este caso, se repite 2 veces el proceso de llenado y evaporación con el simulante. El simulante resultante del segundo contacto se desecha, y el simulante resultante del tercer contacto es el que se recogería para evaporar y analizar el residuo (tercer contacto).

- RESULTADOS ENSAYOS

Los ensayos de migración global se consideran adecuados cuando están por debajo de 10 mg/dm². Puesto las tinajas están destinadas a varios usos, se ha llevado a cabo los ensayos considerando el uso repetido, midiéndose la migración global en el primer y en el tercer contacto.

Migración global primer contacto			
	Recubrimiento: 100% cera	Recubrimiento: 85% colofonia + 15% cera	Recubrimiento: 85% cera+ 15% aceite de almendra
Réplica 1	8.7	28.1	10.5
Réplica 2	8.4	41.7	7.9
Réplica 3	7.4	50.0	14.2
Media	8.2	39.9	10.9
Desviación	0.7	11.1	3.2

Recubrimiento: 100% cera



Resultado tras la incubación del 3º contacto

Recubrimiento: 85% colofonia + 15% cera



Resultado tras la incubación del 3º contacto

Recubrimiento: 85% cera+ 15% aceite de almendra



Resultado tras la incubación del 3º contacto

Conclusiones AINIA

- Tanto la cera de abeja como la colofonia están aprobadas como sustancias para contacto alimentario.
- El caso del aceite de almendra no está contemplado y, por tanto, a no ser que el fabricante certificara su uso para contacto alimentario su uso no puede ser recomendado.

- En base a los resultados de migración global, únicamente el recubrimiento preparado 100% a base de cera de abeja está dentro de los límites permitidos.

En cualquier caso, en el tercer contacto se observa visualmente con todos los recubrimientos se han desprendido de la cazuela de barro por lo que se considera que estos recubrimientos no cumplen con los requisitos esperados para recubrimientos a entrar en contacto con alimentos .





Sub-subtarea 1.1.6.3. Determinación de la tasa de permeación de oxígeno de una tinaja de barro tradicional en condiciones de uso en bodega -UVaMOX

El objetivo de esta tarea fue determinar el comportamiento de las tinajas como recipiente. Para ello, se ha asemejado la forma de las tinajas A06 y A07 a un ovoide, mientras que la tinaja A09 se ha asimilado a un cilindro con dos semiesferas en sus extremos. A partir de esa asimilación se ha determinado el volumen y la superficie en base a esas formas geométricas y a las medidas de las tinajas.

Tabla 1- Resultados de la tasa de transferencia de oxígeno de las tinajas como recipientes

tinaja	tratamiento	Superficie*	Volumen*	OTR seco		OTR húmedo	
		(m ²)	(litro)	(mol/m ² .s)	mg/L.mes	(mol/m ² .s)	mg/L.mes
A06	testigo	8,01	2064,9	$4,63 \cdot 10^{-6}$	1490,50	$1,05 \cdot 10^{-9}$	0,34
A07	cera	8,62	2312,8	$9,84 \cdot 10^{-7}$	304,08	$2,49 \cdot 10^{-8}$	7,70
A09	colofonia	6,60	1387,4	$1,42 \cdot 10^{-6}$	558,66	$1,84 \cdot 10^{-8}$	7,25

*basados en formas geométricas asimilables.

Sub-subtarea 1.1.6.4. Evaluación del efecto sobre la tasa de permeación del recubrimiento interior de la tinaja de barro tradicional.

Desde Pradorey enviamos a UVaMOX trozos de tinajas de espesor 30 mm (iguales a las utilizadas en la bodega) y los dos tipos de recubrimiento empleados en el tratamiento interior de las tinajas.

Trozos tinaja A06- testigo sin recubrimiento

Trozos tinaja A07- 85% CERA DE ABEJA+ 15% ACEITE DE ALMENDRA

Trozos tinaja A09-85% RESINA COLOFONIA + 15% CERA DE ABEJA

Sobre las piezas estudiaron la tasa de transferencia de oxígeno en distintas situaciones:

- En situación de tinaja vacía (seco), tasa de transferencia del material con los distintos tratamientos.
- En situación de tinaja llena de vino (húmedo), tasa de transferencia del material en contacto con vino durante 7 días.



Testigo

Tratamiento 1: 85% cera +
15% aceite de almendra

Tratamiento 2: 85%
colofonia + 15% cera

Figura 1.- Detalle de las piezas de tinaja estudiadas.

Metodología empleada por UVaMOX:

El análisis de la tasa de transferencia del material con los distintos tratamientos, en ambas situaciones, se ha realizado de acuerdo con la norma ASTM F3136-15 para la medida de la tasa de transmisión de oxígeno mediante el método de la acumulación dinámica, adaptada a materiales gruesos y porosos.

Tabla 2- Resultados de la tasa de transferencia de oxígeno de las muestras de tinaja (media y desviación estándar, n=5).

Permeabilidad al Oxígeno*		tinaja A06 Testigo		tinaja A07 Cera		tinaja A09 Colofonia		p-valor
		media	s	media	s	media	s	
(cm ³ O ₂ /m ² .día)	seco	8981,79	2045,71	1907,08	1467,08	3736,64	2031,09	0,0012
	húmedo	2,04	0,58	48,32	45,12	254,39	438,54	0,3695
(mol/m ² .s)	seco	4,63.10 ⁻⁶	1,06.10 ⁻⁶	9,84.10 ⁻⁷	7,57.10 ⁻⁷	1,42.10 ⁻⁶	2,78.10 ⁻⁷	0,0012
	húmedo	1,05.10 ⁻⁹	3,01.10 ⁻¹⁰	2,49.10 ⁻⁸	2,33.10 ⁻⁸	1,84.10 ⁻⁸	1,91.10 ⁻⁸	0,3695

*análisis realizados de acuerdo a la ASTM F3136-2015 a 20°C y 965 mbar. s: *desviación típica*.

-Sub-subtarea 1.1.6.5. Seguimiento de la concentración de oxígeno disuelto de los vinos madurados en las tinajas del estudio.

Esta tarea se desarrolló con el fin de conocer las características del mismo vino tinto madurado en 3 tinajas:

Tinaja A06- testigo sin recubrimiento

Tinaja A07- 85% CERA DE ABEJA+ 15% ACEITE DE ALMENDRA

Tinaja A09-85% RESINA COLOFONIA + 15% CERA DE ABEJA

Se realizaron medidas del nivel de oxígeno disuelto en el vino tinto presente a diferentes alturas:

- más próxima a la tapa de la tinaja

- En la panza

- En el fondo de la tinaja

- Se observó que el nivel de oxígeno es mayor en el vino más próximo a la tapa, pero por debajo de los 20 cm el contenido se aproxima al encontrado en la parte central de la tinaja.

Tabla 3. Valores medios y desviación estándar del contenido en oxígeno disuelto (mg/L) en el vino de cada tinaja.

	Posición	tinaja A06 Testigo		tinaja A07 Cera		tinaja A09 Colofonia		p-valor
		media	s	media	s	media	s	
Nivel de Oxígeno disuelto (mg/L)	Arriba	0,130	0,003	0,145	0,005	0,026	0,015	0,0000
	Medio	0,034	0,005	0,007	0,001	0,004	0,001	0,0000
	Abajo	0,036	0,005	0,006	0,002	0,003	0,001	0,0000

s: desviación típica.

En relación con el nivel de oxígeno disuelto del vino en la parte media e inferior de la tinaja, es importante indicar que el vino presenta valores por debajo de las 40 ppb ($\mu\text{g/L}$) en todas las tinajas estudiadas.

Destacan los bajos valores de oxígeno disuelto en el vino de las tinajas A07 y A09, valores por debajo de las 10 ppb.

El vino de la tinaja A06 testigo contiene en prácticamente la totalidad de volumen un contenido significativamente superior de oxígeno disuelto, frente al vino de las tinajas A07 y A09 con niveles inferiores a 0,010 mg/L de oxígeno disuelto.

Características del vino madurado en las distintas tinajas:

El mismo vino tinto se ha madurado en las tinajas A06, A07 y A09 , tras 48 días de maduración en tinaja, presentan las siguientes características.

*el vino de la tinaja A06 testigo , ha recibido inicialmente la **mayor** cantidad de oxígeno y muestra:

- niveles significativamente menores de volátil
- menores concentraciones de acetaldehído
- niveles más altos de fenoles muy polimerizados, lo que define al vino tinto con una carga fenólica más compleja.

*El vino de la tinaja A07 cera, ha recibido la **menor** cantidad de oxígeno inicialmente y muestra:

- menor contenido de acetato de etilo
- el nivel más alto de IPT
- la menor concentración de fenoles muy polimerizados.

*El vino guardado en la tinaja A09 colofonia , que ha recibido una **cantidad intermedia de oxígeno**

- mayor contenido de acetaldehído
- alto peso del color rojo.
- menores tonalidades amarillas.

Los resultados indican que los vinos obtenidos en cada tinaja presentan características diferentes, posiblemente debidas al efecto del tratamiento de recubrimiento en cada una de ellas, que determina la cantidad de oxígeno que recibe el vino durante la maduración

Cabe pensar que las diferencias se deben fundamentalmente al oxígeno transferido al vino durante el proceso de desgasificación de la tinaja, proceso que se produce en los primeros días tras el llenado con vino.

Tabla 4. Características del mismo vino tinto madurado en distintas tinajas (media y desviación estándar).

Parámetro*	tinaja A06 Testigo		tinaja A07 Cera		tinaja A09 Colofonia		p-valor
	media	s	media	s	media	s	
Acidez Total (g TH ₂ /L)	4,69	0,12	4,87	0,09	4,86	0,08	0,2696
pH	3,68	0,01	3,70	0,01	3,68	0,01	0,3852
Acidez volátil (g Ac. acético/L)	0,52	0,04	0,69	0,03	0,69	0,04	0,0431
Acetaldehído (mg/L)	26	0,00	30	0,00	107	0,00	0,0000
Acetato de etilo (mg/L)	74	0,00	35	0,00	75	0,00	0,0000
Grado alcohólico (%)	14,00	0,06	13,97	0,06	13,91	0,06	0,3499
SO ₂ libre (mg /L)	20	0,64	15	0,85	11	1,06	0,0031
SO ₂ combinado (mg /L)	41	1,27	43	1,41	48	1,06	0,0350
SO ₂ total (mg /L)	60	0,71	58	0,35	58	0,85	0,0333
Intensidad colorante	12	0,01	13	0,01	13	0,01	0,0000
color amarillo (%)	33,6%	0,01	33,6%	0,01	32,9%	0,01	0,0000
color rojo (%)	55,2%	0,04	55,1%	0,04	55,9%	0,04	0,0004
color azul (%)	11,2%	0,04	11,3%	0,04	11,2%	0,04	0,1093
IPT	57,25	0,05	58,10	0,04	57,15	0,01	0,0006
Fenoles totales (mg/L)	2153,25	81,32	1931,63	2,30	2045,75	106,07	0,1367
Fenoles poco polimerizados (mg/L)	945,75	31,82	973,25	42,43	958,25	31,82	0,7624
Fenoles muy polimerizados (mg/L)	1207,50	49,50	960,00	42,43	1087,50	74,25	0,0509
Taninos (g/L)	2,39	0,10	2,33	0,04	2,49	0,03	0,9947

*análisis realizados siguiendo los métodos OIV (<http://www.oiv.int/es/normas-y-documentos-tecnicos/metodos-de-analisis/compendio-de-los-metodos-internacionales-de-analisis-de-los-vinos-y-de-los-mostos-2-vol/>); s: desviación típica.

Conclusiones -UVaMOX

Los resultados demuestran la importancia de los recubrimientos interiores de las tinajas en la tasa de permeación de oxígeno de la cerámica.

-La evaluación en seco de una tinaja tradicional y de una tinaja tradicional con dos tipos de recubrimiento interior confirma la pérdida de oxigenación de los vinos madurados en las tinajas con tratamiento de recubrimiento.

-Este proceso de modificación de la tasa de permeación de las paredes de las tinajas con el tiempo de maduración, determina la dosis total de oxígeno recibida por el vino, y por ello, las características finales de los vinos madurados en cada una de las tinajas.

Caracterización de vinos tempranillo envejecidos en tinajas tradicionales y tecnológicas- UCLM

Se estudia un vino tempranillo en 3 tinajas tradicionales de PRADOREY y en 3 tinajas tecnológicas de Alfatec de diferente porosidad.

Tec30_B Tinaja Tecnológica Blanca A-30 (OTR* 17)

Tec29_R8 Tinaja Tecnológica Roja A-29 (OTR* 8)

Tec31_R12 Tinaja Tecnológica Roja A-31 (OTR* 12)

Trad26 Tinaja Tradicional A-26

Trad27 Tinaja Tradicional A-27

Trad28 Tinaja Tradicional A-28

-Color de los vinos (Intensidad Colorante, Tono y CieLab)

El envejecimiento de los vinos de PradoRey muestra una evidente evolución del color de los vinos en contacto con las distintas tinajas .

En las tinajas tradicionales, se observa que los vinos mantienen su intensidad hasta los 86 días de envejecimiento.

El comportamiento de los vinos en las tinajas tecnológicas muestra una disminución de su intensidad colorante hasta los 86 días de envejecimiento, siendo la Tec29_R8 que mantiene tanto su intensidad colorante y el tono con el tiempo de envejecimiento.

-Índice de polifenoles totales

Los polifenoles son un grupo muy complejo de compuestos químicos que influyen en el color y la evolución de los vinos, en su cuerpo y algunos son también compuestos aromáticos.

El aporte de los compuestos fenólicos al vino tiene su origen en la uva, aunque también puede tener un aporte externo, como por ejemplo el aporte de taninos cuando los vinos son envejecidos en barricas de roble. A la vista de los resultados es evidente que las tinajas, independientemente de que tipo, están liberando al medio algún compuesto fenólico, lo que podría permitir aumentar el tiempo de envejecimiento si fuera necesario.

-Análisis pormenorizado de antocianos

La evolución del contenido total de antocianos se muestra en la Figura 4, y se observa que hay en general diferencias significativas en cuanto al contenido total de antocianos, excepto para la muestra de vino Tradicional²⁸ y la Tecnológica³¹_R12. En estos dos últimos casos, se observa que hay un aumento significativo de esta fracción a partir de los 50 días de envejecimiento.

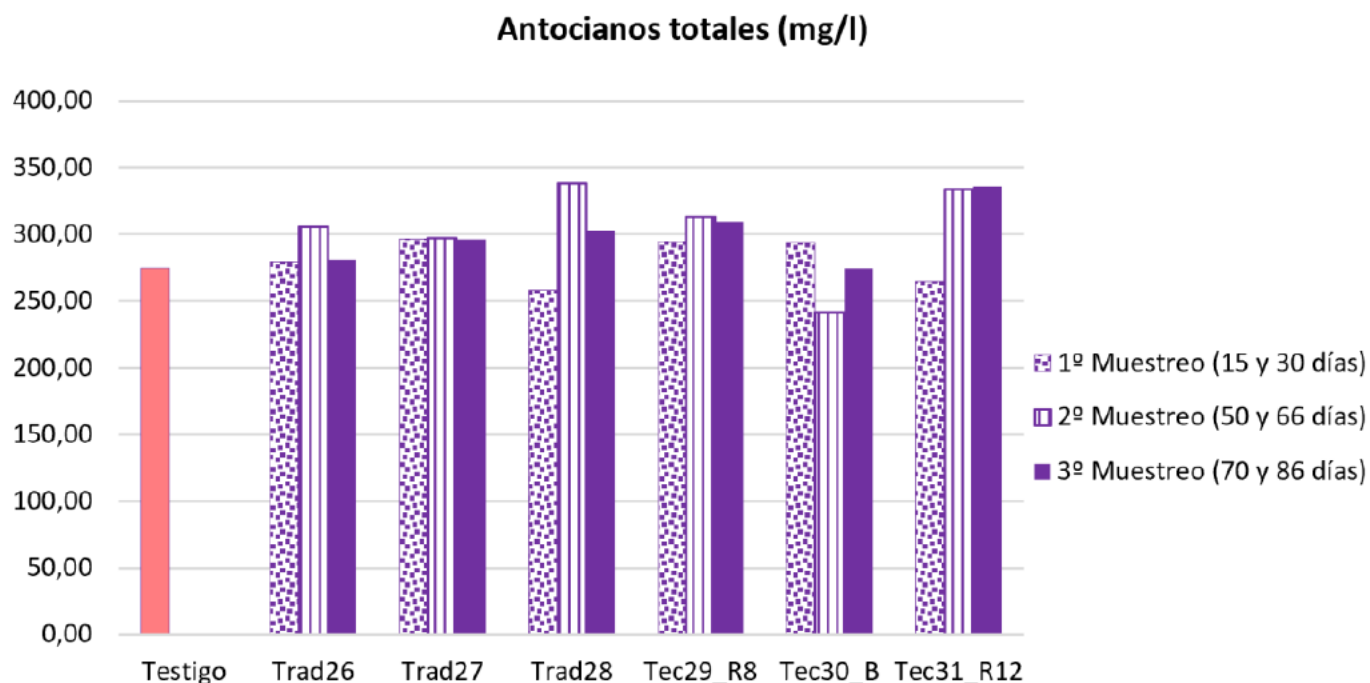


Figura 4. Evolución de antocianos totales (mg/l) de los vinos tempranillo PradoRey con el tiempo de envejecimiento en tinajas.

-Compuestos fenólicos de bajo peso molecular (CFBPM)

Estudiando la evolución del contenido total de CFBPM, agrupando las familias químicas de flavanoles, flavonoles y ácidos fenólicos, se observa que el envejecimiento en las tinajas, independientemente de que tipo, están liberando al medio algún compuesto fenólico y que corrobora los resultados obtenidos con el índice de polifenoles totales.

-Índice de Precursores aromáticos (IPAv)

El parámetro IPAv se establece como medida capaz de facilitar el control de la calidad aromática de los vinos. Este parámetro hace una estimación global de las agliconas volátiles que están en forma de precursores y contribuyen de forma positiva al aroma de un vino, por lo que en el caso de los vinos un mayor valor de este índice indica mayor potencial aromático ‘de reserva’, pudiendo producirse la liberación de agliconas con el paso del tiempo aportando calidad y tipicidad a los vinos. En el estudio se observa que a medida avanza el tiempo de envejecimiento en las tinajas, independientemente de si son tradicionales o tecnológicas, se observa una clara disminución del valor de IPAv, entorno a un 15-17%, lo que indica que se ha producido una liberación de los aromas de “reserva”.

CONCLUSIONES - UCLM

Los vinos analizados muestran claramente una composición química diferente.

Si tenemos en cuenta únicamente las tinajas tradicionales de PRADOREY , destaca el vino Trad28 por tener una IC ligeramente inferior a Trad26 y Trad 27, aunque con un mayor contenido de antonianos libres y una mayor contribución de aromas libres a medida que avanza el envejecimiento. Los vinos Trad26 y Trad 27 se comportan de manera muy similar sin grandes diferencias con el vino testigo, excepto por la liberación de aromas (25% más) que tiene lugar tras 66 y 50 días de envejecimiento respectivamente.

Con respecto a los vinos envejecidos en las tinajas tecnológicas, es claro el comportamiento diferente de la Tec30-B que en un principio tiene una OTR muy superior al resto. EL vino Tec29_R8 no muestra grandes diferencias con el testigo y tampoco se ve afectado de manera significativa por el tiempo transcurrido en la tinaja. El vino Tec31-R12 se comporta de manera muy similar al vino Trad 28, resaltando una liberación de aromas importante y gradual a medida que avanza el envejecimiento (27% más).