

Importancia de los materiales en la oxigenación durante el movimiento del vino en la bodega

POR GRUPO UVAMOX-UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

El trasiego de vino es una operación habitual en la mayoría de las bodegas del mundo y la incorporación incontrolada de oxígeno disuelto durante el trasiego del vino es una de las aportaciones más notables y varía entre 0,37 y 1,81 mg/L dependiendo de muchos factores. La velocidad del vino es uno de ellos; a altas velocidades se pueden añadir hasta 3 mg/L de oxígeno disuelto. La bomba utilizada es otro factor importante; con una bomba peristáltica se han registrado 0,12 mg/L, con una bomba de pistón 0,20 mg/L y con una bomba centrífuga se han medido incorporaciones de hasta 0,70 mg/L de oxígeno disuelto. Además, existe una contribución debida a los diferentes materiales de las mangueras y tipos de conectores, que requieren el uso de juntas de diferentes elastómeros que garanticen un correcto sellado hidráulico, aunque sin prestar suficiente atención a su estanqueidad al oxígeno.

Este artículo presenta datos sobre la incorporación de oxígeno al vino debida al uso de **mangueras de distintos materiales**: Caucho butílico (IIR), Caucho nitrilo butadieno (NBR), Caucho etileno propileno dieno monómero (EPDM), Polietileno de peso molecular ultra alto (UHMW) y Caucho natural (NR), **conectores** (DIN 11851 y Tri-CLAMP) de las dimensiones

más comunes (DN32, DN50 y DN80), **con juntas de diferentes materiales**: NBR, EPDM, fluorocarbono (FKM/FPM), caucho de silicona (Q/VMQ), politetrafluoroetileno (PTFE).

Desarrollo de los experimentos

Materiales:

Se utilizó un vino modelo (solución hidroalcohólica al 12,5% v/v y pH 3,5) para garantizar la ausencia de compuestos consumidores de oxígeno. El vino modelo se desgasificó a bajos niveles de oxígeno utilizando dos contactores de membrana, módulos Liqui-Cel® 4 × 13 Extraflow (3M, Maplewood, Minnesota, EE.UU.) trabajando en serie con vacío y nitrógeno.

Los conectores rápidos más utilizados en enología en España son los conectores roscados, que constan de un macho roscado y una hembra con una tuerca roscada en su interior que lleva una junta para asegurar la estanqueidad (DIN 11851, SMS, juntas tipo macho, etc.). También se utilizan conectores rápidos por presión sin rosca que también incorporan una junta para asegurar la estanqueidad a los líquidos (CLAMP, juntas de tipo esférico, etc.). En este trabajo se presentan los resultados de la utilización de la conexión DIN 11851 con rosca y las conexiones rápidas por presión tipo CLAMP (ISO 2852, DIN 32.676 y BS 4825-3) con acoplamiento rápi-



Figura 1. (a) Detalle de la conexión CLAMP (Tri-clover-Tri-CLAMP) a la izquierda frente a la DIN 11851 a la derecha; (b) Juntas para conexión DIN 11851 DN50 de diferentes materiales: Q/VMQ, NBR, PTFE, FKM/FPM y EPDM (de izquierda a derecha).

do, también conocidas como Tri-CLAMP o Tri-clover.

Las juntas para ambos tipos de racores que se suministran con mayor frecuencia con los racores son de NBR, caucho de nitrilo (copolímero de acrilonitrilo butadieno), aunque también existen juntas de EPDM, fluorocarbono (FKM/ FPM) también conocido como Viton[®], caucho de silicona (Q/ VMQ) y politetrafluoroetileno conocido como teflón (PTFE) (Figura 1). Los diámetros de conector y junta estudiados fueron DN32 (32 mm), DN50 (50 mm) y DN80 (80 mm).

Las mangueras fabricadas con caucho butílico (IIR) son las más recomendadas para el trasiego de vino en las bodegas, por lo que se utilizaron como referencia. En colaboración con IVG Colbachini spa, se estudiaron los diámetros DN32 y DN50 (los más comunes en bodegas pequeñas y medianas, respectivamente, para el trasiego de vino), así como el efecto de la longitud de la manguera de este material. También se analizaron mangueras fabricadas con otros materiales, como caucho de nitrilo butadieno (NBR), etileno propileno dieno monómero (EPDM), polietileno de peso molecular ultra alto (UHMW) y caucho natural (NR).

Caucho butílico - IIR - Es un copolímero elastomérico de isobutileno con pequeñas cantidades de isopreno (1-2,5% en moles). Su propiedad más importante es su muy baja permeabilidad a gases y líquidos. Se estudió Vinoflex easy (IVG Colbachini, Padua, Italia), adecuado para alimentos líquidos no grasos en diámetros DN32 y DN50.

Caucho de nitrilo butadieno - NBR - La manguera DN32 utilizada en el estudio fue Igieneil-HF 10 S7B (Tubi Thor, Lesmo, Italia). Se utiliza con leche, yogur, productos lácteos, alimentos grasos de origen vegetal, zumos de frutas y bebidas con bajo contenido de alcohol. El interior de la manguera es un tubo blanco de caucho NBR apto para uso alimentario, totalmente desprovisto de olor y sabor y de aspecto especular. La manguera DN50 probada fue la Millennium easy (IVG Colbachini, Padua, Italia): se trata de una manguera corrugada de pared

dura para productos alimentarios, de caucho sintético de calidad alimentaria, blanca y lisa, insípida e inodora.

El caucho monómero de etileno propileno dieno - EPDM - es un elastómero termoestable vulcanizable que contiene azufre y se produce a partir de etileno, propileno y una pequeña cantidad de dieno no conjugado, como el hexadieno. La manguera DN32 probada era Roiman AM410E, ahora LM1S (Semperit, Wimpasing, Austria). Se trata de una manguera flexible de aspiración y descarga para uso en cervecerías e industrias alimentarias y de bebidas, adecuada para alcohol (máx. 40%), refrescos, alimentos grasos (máx. 36%) y alimentos no grasos. La manguera DN50 estudiada fue la Milk Service (IVG Colbachini, Padua, Italia).

El polietileno de ultra alto peso molecular (UHMW) es un polímero termoplástico lineal de etileno con un peso molecular de millones. Tiene una buena resistencia al desgaste y a los



Figura 2. (a) Detalle de las mangueras con conector DIN 11851; (b) Vista del anillo de caracterización de las mangueras de diferentes materiales (IVG Colbachini, Padua, Italia): manguera de pared dura para aspiración y suministro de alcoholes hasta 96° sin alterar su olor ni sabor.

productos químicos, así como propiedades de tenacidad y antifricción, pero es poco procesable. Fabricada por moldeo por compresión y extrusión por ariete, la manguera de 32 mm probada era Superior-HF SBB Blue (Tubi Thor, Lesmo, Italia). La manguera de DN50 ensayada era Shetland

El caucho natural - NR - es poliisopreno. Tanto la resistencia química y medioambiental como las propiedades mecánicas se mejoran mediante la reticulación (vulcanización), generalmente por tratamiento con azufre. La permeabilidad al aire varía de $11,8 \times 10^{-8}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ a $43,9 \times 10^{-8}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, expresada en $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$; en estudios con nitrógeno, la permeabilidad a $21,1 \text{ }^\circ\text{C}$ es de $6,12 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s} \cdot \text{atm}$. La manguera DN50 probada era Vinoflex NR (IVG Colbachi, Padua, Italia) de caucho natural, sólo disponible en 50 mm de diámetro. Es igual que la manguera de butilo, pero el material es NR, caucho natural.

Gases de inertización:

Se utilizaron gases inertes suministrados por Carbuos Metálicos (Grupo Air Products), cuyas características principales se detallan en el Capítulo 3 del Manual. Los gases utilizados fueron nitrógeno (N_2), dióxido de carbono (CO_2), argón (Ar) y mezclas 80/20 de nitrógeno y dióxido de carbono ($\text{N}_2\text{:CO}_2$) y argón y dióxido de carbono (Ar: CO_2).

Protocolos de medición:

Medición de oxígeno disuelto Se utilizaron sondas TROXROB10 (Pyro- Science GmbH, Alemania) Trace Range Robust Oxygen (rango de medición: 0-10% O_2 ; límite de detección: 0,004% O_2) en un dispositivo óptico de medi-



Figura 3. Detalle de los tres tamaños de conectores CLAMP ensayados (DN32, DN50 y DN80) con ambos tapones ciegos y en los que se ensayó OTR para dos juntas.

ción de oxígeno FireSting O_2 (Pyro-Science GmbH, Alemania). Asimismo, se utilizaron sondas de inmersión de oxígeno DP-PSt6 de 10 m de longitud con una precisión de ± 1 ppb, conectadas a un equipo de medición de trazas OXY-4 (PreSens GmbH, Alemania). Todos los equipos se calibraron periódicamente en dos puntos siguiendo las instrucciones del fabricante utilizando un mezclador de gases GM-3 (Sensor Sense, Nijmegen, Países Bajos).

Medición de la permeabilidad al oxígeno de mangueras y accesorios. Para medir la permeabilidad al oxígeno de las mangueras, se utilizaron en todos los casos conectores DIN 11851 con juntas de NBR. Con este tipo de conectores se fabricó un colector con una válvula para evacuar el oxígeno mediante ciclos de CO_2 y N_2 y también para controlar la presión y la temperatura. Para garantizar la ausencia de oxígeno, se inyectó CO_2 a través de un tubo en el centro de la manguera y, a continuación, se inyectó N_2 con el conector hacia abajo para eliminar el CO_2 .

Las mangueras se ensayaron en una sección de tres metros, lo que equivale a un volumen de fluido de 2,41 L en DN32 y de 5,89 L en DN50 (Figura 2). Se estudiaron mangueras de IIR, EPDM, UHMW y NBR de distintos productores para DN32, y para DN50, mangueras de IIR, EPDM, NR y NBR, del mismo productor (IVG Golbachini Spa, Padua, Italia). Los resultados de la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) de las mangueras de distintos materiales tuvieron en cuenta la tasa debida al doble racor.

Se utilizó el mismo procedimiento para medir juntas de distintos materiales, pero sustituyendo la sección de la manguera por dos tapones ciegos (Figura 3) que permitieron medir la infiltración de oxígeno atmosférico en los dos tipos de conexiones CLAMP y DIN, en tres tamaños (DN32, DN50 y DN80) y con juntas de distintos materiales (Q/VMQ, NBR, PTFE, FKM/FPM y EPDM).

Las mangueras se inertizaron y los detalles pueden ampliarse en el capítulo 5 del Manual.

Resultados

Efecto del tipo de conexión y de la junta en la incorporación de oxígeno al vino:

Tabla 1. Permeabilidad al oxígeno ($\times 10^{-3}$ hPa/h) de juntas fabricadas con diferentes elastómeros a diferentes conectores y diámetros (n = 3).

Conexión	Diámetro (mm)	Materiales de las juntas					
		NBR	FKM/FPM	Q/VMQ	EPDM	PTFE	p nivel
DIN 11851	DN32	3.50 ± 0.57 c	0.93 ± 0.39 a	179.08 ± 4.13 b	4.94 ± 0.83 a	3046.83 ± 893.96 b	0.0102 *
	DN50	1.50 ± 0.10 b	0.73 ± 0.06 a	1093.15 ± 21.02	3.40 ± 0.56 a	2366.80 ± 251.10 a	0.0001 ***
	DN80	0.82 ± 0.08 a	4.20 ± 0.66 b	18.68 ± 0.48 a	2.90 ± 0.26 a	6194.63 ± 400.80 c	0.0000 ***
TRICLAMP	DN32	1.28 ± 0.56 a	0.70 ± 0.08 a	76.70 ± 1.64 c	3.06 ± 0.68 a	105.25 ± 28.26 a	0.005 **
	DN50	0.92 ± 0.18 b	0.68 ± 0.16 b	57.40 ± 1.02 b	2.10 ± 0.10 a	487.97 ± 67.26 b	0.0003 ***
	DN80	2.08 ± 0.55 c	1.72 ± 0.24 c	8.53 ± 0.14 a	1.88 ± 0.33 a	3459 ± 41.21 c	0.0000 ***

< 0,05 o ** p < 0,01 o *** p < 0,001 en las filas indican diferencias entre los distintos materiales para cada conexión y diámetro. En las columnas, letras diferentes indican diferencias significativas entre diámetros para la misma conexión y material. NBR: caucho de nitrilo butadieno; FKM/FPM: fluorocarbono; Q/VMQ: caucho de silicona; EPDM: caucho de monómero de etileno propileno dieno y PTFE: politetrafluoroetileno.

Tabla 2. Índice relativo de comparación de los niveles de OTR de los diferentes materiales de junta en relación al vitón (FKM/ FPM), para los dos tipos de conectores y para cada uno de los diámetros estudiados.

	DIN 11851			Tri-CLAMP		
	DN32	DN50	DN80	DN32	DN50	DN80
PTFE	3294	3227	1475	150	718	2011
NBR	4	2	0.2	2	1	1
FKM/FPM	1	1	1	1	1	1
Q/VMQ	194	1491	4	110	84	5
EPDM	5	5	1	4	3	1

Se estudió la entrada de oxígeno con los diferentes conectores y sus respectivas juntas, expresando la OTR como la variación de la presión parcial de O₂ con el tiempo (hPa/h). Es importante señalar que cada marca comercial utiliza colores diferentes para las juntas de cada material, por lo que el color no debe tomarse como indicativo del material de la junta. La Tabla 1 muestra los resultados para los dos tipos de conectores, en los tres diámetros más comunes en las bodegas y con juntas de los cinco materiales comúnmente disponibles. La última columna de la tabla indica que **en todos los casos existen diferencias estadísticamente significativas entre utilizar un tipo de junta u otro cuando se utilizan mangueras de un diámetro y conexión determinados.**

El Viton (FKM/FPM) fue el material que permitió la conexión más estanca al oxígeno, independientemente del diámetro de la manguera y para ambos tipos de racores.

Le siguieron las juntas de NBR, EPDM y Q/VMQ, obteniéndose la mayor absorción de oxígeno con las juntas de PTFE. La Tabla 2 presenta la comparación de la absorción de oxígeno (OTR) con el uso de los diferentes materiales, para cada diámetro y para cada tipo de conector, respecto al uso de Viton (FKM/FPM), obteniéndose un **índice relativo** para cada caso.

Las juntas de Viton (FKM/FPM) permitieron una conexión más estanca al oxígeno, independientemente del diámetro de la manguera y para ambos tipos de conectores (DIN 11851, Tri-CLAMP).

Los resultados indicaron que a DN80 el uso de juntas de FKM/FPM y EPDM es similar, siendo las de NBR incluso mejores. Sin embargo, a DN32 o DN50, las juntas NBR y EPDM permeaban entre 3 y 5 veces más oxígeno que las juntas FKM/FPM y las juntas de silicona Q/VMQ permeaban entre 80 y 1500.

Por último, se destacaron las elevadas incorporaciones de oxígeno con juntas de teflón

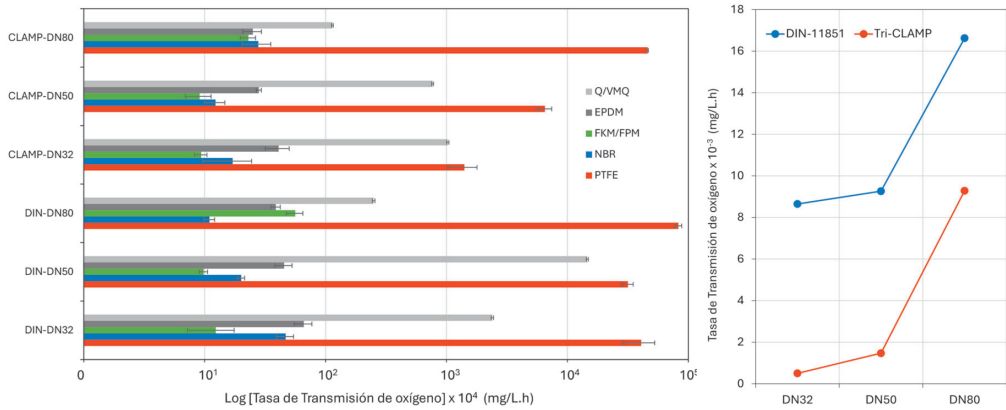


Figura 4. (a) Tasa de transmisión de oxígeno (mg/L.h) en los diferentes conectores según el diámetro, así como el material de la junta referido al volumen del conector; (b) Comparación de la OTR media corregida con el volumen para ambos conectores en función del diámetro.

(PTFE), probablemente porque su mayor dureza hace más difícil conseguir juntas metal-polímero-metal, lo que resulta ser un inconveniente.

La Figura 4a muestra la tasa de infiltración de oxígeno teniendo en cuenta el efecto de todos los factores estudiados (material de la junta, diámetro y tipo de conector), los resultados se expresaron en mg/L.h con el fin de comparar el comportamiento global del material.

Como ya se ha indicado, para la mayoría de los diámetros, el uso de FKM/FPM proporcionó la unión más estanca, seguido de NBR y EPDM.

Aunque el PTFE es el material con menor permeabilidad al oxígeno. Aunque el PTFE es el material con menor permeabilidad al oxígeno, no es muy adecuado para este tipo de conectores con montaje y desmontaje continuo en el almacén, ya que su baja elasticidad impide un correcto funcionamiento continuo. Una comparación global del rendimiento de ambos conectores muestra que, en general, **el conector Tri-CLAMP permite uniones más ajustadas que el conector DIN 11851, independientemente del diámetro o material de la junta** (Figura 4b).

Tabla 3. Índice de transmisión de oxígeno (hPa/h) alcanzado en mangueras de diferentes materiales en los dos diámetros probados (n = 3).

Diámetro (mm)	Material	OTR Medido (hPa/h)	Manguera OTR ^(1,2) (hPa/h)	Manguera OTR ^(1,2) (hPa/h-m)
DN32	IIR	0.0291 ± 0.0003 a	0.0268 ± 0.00001 a	0.0089 ± 0.00001 a
	EPDM	0.1125 ± 0.0098 b	0.1102 ± 0.0095 b	0.0367 ± 0.0095 a
	UHMW	0.0852 ± 0.0136 b	0.0829 ± 0.0133 b	0.0276 ± 0.0133 a
	NBR	0.0493 ± 0.0060 a	0.0470 ± 0.0057 a	0.0157 ± 0.0057 a
	p nivel	0.0093 **	0.0084 **	0.2508
DN50	IIR	0.0200 ± 0.0041 a	0.0107 ± 0.0015 a	0.0036 ± 0.0025 a
	EPDM	0.0958 ± 0.0090 b	0.0865 ± 0.0074 c	0.0288 ± 0.0074 c
	NR	0.0742 ± 0.0064 b	0.0650 ± 0.0048 b	0.0217 ± 0.0048 bc
	NBR	0.0230 ± 0.0018 a	0.0137 ± 0.0002 a	0.0046 ± 0.0002 ab
	p nivel	0.0019 **	0.0007 ***	0.0405 *

¹ se eliminó la infiltración por la conexión doble DN32;

² se eliminó la infiltración por la conexión doble DN50. * p < 0,05 o ** p < 0,01 o *** p < 0,001 en las filas indica diferencias entre los distintos materiales para cada diámetro, en las columnas diferentes letras indican diferencias significativas entre materiales para el mismo diámetro IIR: Caucho butílico; EPDM: Caucho de etileno propileno dieno monómero; UHMW: Polietileno de peso molecular ultra alto y NBR: Caucho de nitrilo butadieno.

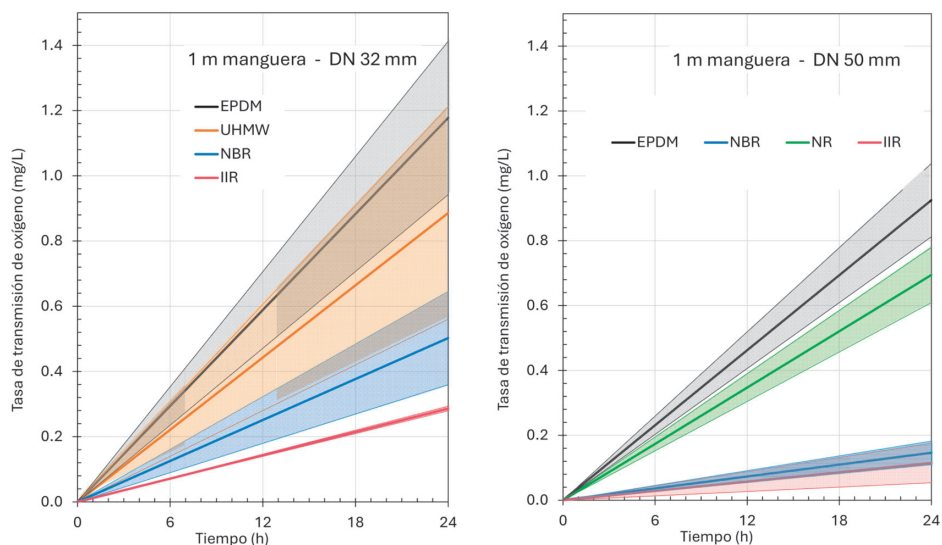


Figura 5. Comparación de la OTR (mg/L.h) corregida con la manguera de volumen para ambos diámetros, (a) DN 32 y (b) DN50; y para los diferentes materiales ensayados. El color de la línea sombreada representa la desviación estándar de la media para cada material.

Efecto del tipo de manguera:

El análisis de la permeabilidad al oxígeno de las mangueras se realizó en mangueras de 3 m de longitud con conectores DIN 11851 fabricadas con 5 materiales diferentes: caucho butílico (IIR), caucho nitrilo butadieno (NBR), caucho etileno propileno dieno monómero (EPDM), polietileno de peso molecular ultra alto (UHMW) y caucho natural (NR).

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos expresados por metro de manguera, previamente corregidos por el efecto de los conectores, y por litro para poder comparar los resultados independientemente del diámetro de la manguera. Los datos obtenidos con los diferentes materiales se convirtieron a mg/L.h considerando la presión del gas de medida y la temperatura de ensayo para cada metro de manguera (Figura 5). La comparación del uso de mangueras de IIR, EPDM o NBR de 32 mm o 50 mm de diámetro indicó que, en todos los casos, se incorporaba una cantidad significativamente mayor de oxígeno (mg/L.h) con la manguera de 32 mm que con la de 50 mm.

Conclusiones

- Entre los conectores estudiados, se observó que el sistema Tri-CLAMP funcionaba mejor

que el sistema DIN 11851, independientemente del diámetro y el material de la junta.

- Las juntas de FKM/FPM sellan mejor contra la entrada de oxígeno con ambos tipos de conectores. Las juntas de NBR, EPDM serían aceptables, mientras que las juntas de Q/VMQ y PTFE no se recomiendan.

- Las mangueras IIR y NBR demostraron ser las más impermeables al O₂, los demás materiales no garantizan niveles bajos de incorporación de O₂. Las mangueras DN50 incorporan una menor cantidad de oxígeno en comparación con las DN32.

Referencias

Las referencias de este trabajo se pueden consultar al final del capítulo 5 del Manual técnico. Buenas prácticas para la gestión del O₂ en bodega.

Nota

Este artículo es un extracto del Capítulo 5 del Manual técnico. Buenas prácticas para la gestión del O₂ en bodega.