2025 | 16·20
GIJÓN | JUNIO
9º CONGRESO FORESTAL ESPAÑOL

9CFE-1510

Actas del Noveno Congreso Forestal Español
Edita: **Sociedad Española de Ciencias Forestales. 2025**.
ISBN: **978-84-941695-7-1**

Organiza

Capacidad de la espectroscopía del infrarrojo para la caracterización de polifenoles en las astillas de madera para la crianza de vinos (métodos FTIR-ATR y NIRs)

ÁLVAREZ FERNÁNDEZ, N. (1), LUQUE RIPOLL, L. (1), LUQUE RIPOLL, M. (1)y SÁNCHEZ PESCADOR, D. (2)

(1) Boscalia Technologies.

(2) Facultad de Farmacia, Universidad Complutense de Madrid.

Resumen

Los elagitaninos son polifenoles presentes en las plantas que aportan propiedades organolépticas al vino durante su crianza. Estos provienen de partes de los racimos de uvas y de la madera de las barricas. Al utilizar tanques de acero o aluminio, la alternativa más rápida y barata es agregar astillas de roble al vino. Éstas provienen de la importación de roble francés y americano, cuando en España existen alternativas que las pondría en valor y harían más rentables.

Boscalia Technologies, con el Proyecto TANNIRS, ha experimentado dos métodos rápidos, sencillos, portátiles y no destructivos para la caracterización de los elagitaninos en estas astillas, lo que permitiría validar su uso: la espectrometría del infrarrojo cercano (NIRs) y espectrometría del infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR-ATR). Se seleccionaron muestras de castaño, cerezo, fresno, encina y roble francés y mediante GC-MS se obtuvieron datos del contenido en eugenol,β-methyloctalactona, guaiacol, 4-methyl guaiacol, vanillin, furfural y 5-methylfurfural. Los resultados con NIRs fueron poco resolutivos, con un coeficiente de determinación (r2) < 0,6, mientras que con FTIR-ATR y procesamiento mediante Machine Learning (método Random Forest) la r2 alcanzó valores de 0,62 a 0,87 dependiendo del compuesto, demostrando el gran potencial de esta tecnología analítica.

Palabras clave

Innovación, random forest, machine learning

1. Introducción

Los polifenoles son metabolitos secundarios presentes en las plantas (concentrados en frutas, raíces y madera) y se encuentran involucrados directamente en ciertas reacciones durante el proceso de crianza del vino condicionando sus propiedades de aroma y sabor. La principal fuente de elagitaninos en el vino son las pieles y pepitas de las uvas, además de los raspones de los racimos (Prieur *et al.*, 1994), siendo la segunda fuente el duramen de roble utilizado para hacer las barricas. Así, durante el tiempo que el vino pasa en la barrica, se liberan diferentes compuestos polifenólicos que son transferidos al vino, modulando sus propiedades organolépticas, incluyendo el color (Chassaing *et al.*, 2010), aroma y sabor (astringencia y amargor; Michel *et al.*, 2011), además de servir de protección frente la oxidación (Vivas & Glories, 1996; García-Estévez *et al.*, 2017). Los elagitaninos también revelan importantes propiedades biológicas beneficiosas para el ser humano (como su capacidad antioxidante, anticancerígena, antiinflamatoria, antibacteriana y con actividades de replicación

anti-VIH; Quideau *et al.*, 2010).

Una alternativa al proceso de refinamiento del vino en barricas tradicionales es la utilización de fragmentos de madera de roble (e.g. chips o astillas de roble, denominados "alternativos") que agregan al vino las propiedades aromáticas y oxidativas requeridas y que permiten su refinamiento en tanques de acero o aluminio (Cano-Lopez *et al.*, 2008). Esta práctica, regulada y aprobada por los reglamentos europeos No 2165/2005 y No 1507/2006, permite disminuir considerablemente los tiempos de crianza de los caldos y reducir los costes derivados del cuidado y reposición de barricas o de las mermas por evaporación. Pero las bondades de esta técnica no sólo se basan en el abaratamiento de los costes, sino que, además, el empleo de alternativos permite controlar mejor los niveles de elagitaninos y polifenoles, que en exceso podrían enmascarar la complejidad frutal y el terruño del producto final (Rubio-Bretón *et al.*, 2018). Así, en los últimos años estamos asistiendo a una sofisticación en la producción de alternativos de roble y actualmente existe una amplia gama de productos comerciales disponibles en el mercado (Chatonnet, 2007). Sin embargo, sólo se comercializan chips de roble de especies y procedencias foráneas (principalmente *Quercus robur* L. o roble francés y *Quercus alba* L. o roble americano), por lo que la industria enológica española presenta una estricta dependencia de la madera importada. En España existen, no obstante, dos especies de roble ampliamente distribuidas y cuya madera tiene un aprovechamiento y valor prácticamente nulo (i.e. *Quercus pyrenaica* Willd. y *Quercus faginea* Lam.), que podrían potencialmente ser usadas como alternativos de roble. Además, por todo el territorio nacional se encuentran otros tipos de quercíneas (i.e. *Q. ilex* L., *Q. suber* L.) y otras especies de madera dura (*Castanea sativa* Mill., *Prunus cerasus* L. o *Fraxinus excelsior*L.) que ya han sido objeto de varios estudios como posibles fuentes de madera apta para tonelería (ver Martínez-Gil *et al.*, 2018 para una revisión). El empleo de estos alternativos no solo permitiría revalorizar las maderas de estas especies, aportando rentabilidad a la gestión y cuidado de los montes españoles, sino que añadiría nuevos matices y propiedades a un mercado del vino cada vez más saturado y competitivo.

No obstante, antes de fomentar el uso de alternativos de diversas especies arbóreas y acceder al mercado en un sector como el vitivinícola, es necesario aportar garantías de calidad que aseguren que éstas constituyen una alternativa real a las maderas empleadas tradicionalmente. En este sentido es fundamental realizar una caracterización química de las maderas y alternativos para garantizar unas propiedades enológicas aptas para la maduración de los vinos. Hasta la fecha, se han empleado técnicas químicas como la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) o la espectrometría de masas, entre otras, para evaluar el proceso de extracción fenólica de la madera (Cadahía *et al.*, 2003, 2007; Fernandez de Simon *et al.*, 2009), de astillas (Baca-Bocanegra *et al.*, 2019) o del vino directamente (García *et al.*, 2012; Chira & Teissedre, 2015). Aunque estos estudios lograron resultados muy precisos, las técnicas de laboratorio empleadas resultan costosas, lentas y destructivas y requieren el uso de reactivos químicos y de personal cualificado para su análisis.

En este trabajo comprobamos la capacidad analítica para la cuantificación de polifenoles por medio de dos tecnologías vibracionales: la espectrometría del

infrarrojo cercano (NIRs) y la espectrometría del infrarrojo por Transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FITR-ATR). Básicamente, la espectroscopía vibracional incluye un conjunto de técnicas basadas en el análisis de la vibración de las moléculas al incidir sobre ellas un haz de luz que puede abarcar un amplio rango de longitudes de onda, generalmente entre el visible y el infrarrojo cercano (Vis-NIR; 400-2500 nm). Esta técnica permite registrar la respuesta de la muestra a esta luz incidente mediante aparatos denominados espectrómetros y estudiar ese espectro resultante (ya sea el reflejado o el absorbido) cuyas características dependen directamente de la composición y estructura interna de la misma. Así, el espectro obtenido constituye una especie de 'huella dactilar' físico-química de la materia analizada (Larkin, 2017; Pupeza *et al.*, 2020).

Dado que las bandas de vibración de los enlaces son anchas y a menudo se solapan en las mismas longitudes de onda, para la correcta interpretación de los resultados y poder generar modelos predictivos que caractericen o clasifiquen nuevas muestras es necesario realizar complejos tratamientos estadísticos (quimiométricos) sobre los espectros. Sin embargo, una vez realizada la quimiometría y la modelización, la naturaleza de la propia técnica permite realizar un gran número de análisis en un periodo de tiempo muy corto (menos de 1 minuto desde la medición de la muestra hasta la obtención del resultado), con un coste limitado al del propio equipo y al de la persona que lo maneja (que no necesita ser un especialista). A estas ventajas hay que añadir que se trata de una técnica no destructiva, que no necesita tratamiento previo de la muestra (por lo tanto, no requiere reactivos químicos, ni radiación y reduce el riesgo de error por el operador), es de sencillo manejo y permite analizar múltiples componentes de forma simultánea y a partir de una única medida. Estas capacidades hacen que estas tecnologías NIRs y FTIR-ATR se empleen con éxito desde hace décadas en los análisis de las industrias agroalimentaria y farmacéutica y, hoy en día, su ámbito de actuación se encuentre en expansión a otros campos como la medicina (p.e. análisis de sangre y tejidos), el análisis de suelos, hidrocarburos, disolventes, pintura y, en general, cualquier compuesto que requiera conocer su composición para control de calidad, monitorización de procesos, control de residuos, contenido de humedad, trazabilidad, etc. Además, en las últimas décadas han aparecido equipos comerciales portátiles y relativamente económicos que permiten trabajar con la misma precisión fuera de los laboratorios. Esto ha expandido el uso de la técnica al sector maderero y vinícola. En el primer caso los estudios sobre los espectros Vis-NIR en madera se han multiplicado, demostrando que pueden caracterizar eficazmente sus propiedades químicas, físicas, mecánicas y anatómicas (Kelley *et al.*, 2004; Jones *et al.*, 2006; Prades *et al.*, 2010; Tsuchikawa & Kobori, 2015; Acquah *et al.*, 2018; Schimleck *et al.*, 2018), ya que las principales bandas de absorción de los espectros proceden de los enlaces O–H, C–H y C–O, que son los principales componente de la pared celular de la madera (constituida por celulosa, hemicelulosa y lignina). La precisión de la espectroscopia Vis-NIR es tan elevada que permite incluso la diferenciación del origen geográfico de la madera (de Luque *et al.*, 2017).

Dentro del sector vinícola, varios trabajos de investigación han usado la espectroscopia Vis-NIR para determinar concentración de azucares o densidad de las uvas y polifenoles en el vino (Garde-Cerdán *et al.*, 2010; Kemps *et al.*, 2010;

Ferrer-Gallego *et al.*, 2011; Nogales-Bueno *et al.*, 2015). También ha permitido usar la espectroscopia para discriminar vinos envejecidos en diferentes tipos de recipientes de madera, por diferentes períodos de tiempo o usando diferentes alternativos (Ferreiro-González *et al.*, 2019; Gómez *et al.*, 2019). Recientemente la investigación está permitiendo extender el uso de la técnica en el análisis de la madera destinada a usos vinícolas, en la que detecta con bastante precisión (R2 superiores al 0,9) polifenoles en duelas y astilla de roble (Zahri *et al.*, 2008; Baca-Bocanegra *et al.*, 2018; Baca-Bocanegra *et al.*, 2019).

Por lo tanto, nos encontramos en los primeros pasos, de la investigación sobre la capacidad de la espectroscopia Vis-NIR para determinar ciertas propiedades de la madera y su posterior implementación en el sector vinícola. Sin embargo, hasta la fecha ninguna investigación ha usado esta tecnología para caracterizar polifenoles (elagitaninos) y ciertas propiedades de interés en maderas y/o astillas destinadas a macerar el vino más allá del robre francés o americano. Esta caracterización mediante la espectroscopia Vis-NIR supondría un avance de cierta envergadura en el sector vinícola. Así, la caracterización, desde el punto de vista del interés vinícola, de madera y astillas de otras especies autóctonas permitiría independizarnos de los mercados internacionales y revalorizar un producto local de calidad y muy accesible. En este sentido, los montes españoles, con baja productividad económica o con mercados amenazados pueden encontrar en el sector vitivinícola un mercado que permita aumentar su rentabilidad, contribuyendo a mejorar la economía rural basada en recursos endógenos, fijar empleo y población y, simultáneamente, rentabilizar las labores selvícolas y de regeneración que garanticen la sostenibilidad de los montes y sus valores ambientales. El uso de otras especies alternativas podría aportar al vino características organolépticas distintas y complementarias a las proporcionadas clásicamente por el roble. Por otro lado, es sabido que la calidad del vino elaborado a partir de alternativos viene determinada por numerosos factores (tamaño de los fragmentos, especie empleada, origen y densidad de la madera, grado de tostado, concentración de polifenoles y demás compuestos volátiles, etc.) que potencialmente podrían ser caracterizados también mediante la espectroscopia Vis-NIR. La portabilidad y facilidad de uso de algunos espectrofotómetros Vis-NIR permitiría que el propio personal de la bodega pudiera caracterizar *in-situ* y en menos de un minuto las astillas o madera antes de introducirlas en el mosto en los tanques de acero. Esto sin duda permitiría controlar el contenido en elagitaninos de los alternativos usados, ajustar los tiempos de macerado y, en definitiva, tener un mejor control de las propiedades organolépticas para garantizar la obtención de vinos de mayor calidad.

2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo consiste en comprobar la capacidad de las espectrometrías vibracionales NIRs y FITR-ATR para determinar el contenido en polifenoles (elaginatos) del vino utilizando distintos tipos de madera alternativos al roble americano y francés utilizados tradicionalmente en la industria vitivinícola. En caso de obtener resultados positivos, estas tecnologías portátiles, rápidas, sencillas y precisas, que no requieren la preparación de la muestra, constituirán

una alternativa analítica de control de calidad más asequible y ventajosa para la industria. Indirectamente, esto favorecería el aprovechamiento de un recurso forestal que actualmente cuenta con escaso valor económico, revalorizando maderas presentes en los montes españoles, así como sus subproductos (p.e. maderas de diámetros finos sin aprovechamiento comercial) mejorando su rentabilidad y por lo tanto la correcta gestión de los espacios forestales.

Para ello se han planteado los siguientes objetivos específicos:

1.- Evaluar y seleccionar los alternativos de roble comerciales y otras especies no comerciales más idóneos para el desarrollo del proyecto.

2.- Calibrar y validar un modelo predictivo a partir de técnicas de Machine Learning para determinar la cantidad de polifenoles tales como elagitaninos.

3.- Determinar los valores estadísticos que indican la capacidad de predicción de cada uno de los polifenoles estudiados.

4.- Determinar cuál de los dos métodos empleados aporta mejores valores de predicción de concentración de polifenoles.

3. Metodología

La metodología empleada consistió en primer lugar en una selección de tipos de madera alternativos a analizar. Entre ellos se optó por aquellos en forma de cubos o dados (para más información sobre los tipos, se puede consultar Chatonet, 2007) y las especies: castaño, cerezo, fresno, encina y roble francés, este último para contrastar los valores obtenidos (Figura 1 A). Las muestras de madera fueron proporcionadas por propietarios forestales extremeños a excepción del proveedor comercial de las muestras de roble francés. En total se analizaron 30 muestras por especie (n = 150).

9º CONGRESO FORESTAL ESPAÑOL
2025 | 16-20 GIJÓN | JUNIO

ción de muestras para el análisis mediante Cromatografía de Gases-Masas.

Para generar los modelos predictivos es necesario, primero, realizar una base de datos o librería de referencia con espectros obtenidos en muestras con valores conocidos de las variables que queremos conocer y modelizar. A partir de esa base de datos y por métodos quimiométricos, se obtienen los valores de predicción para cada variable estudiada, en este caso los polifenoles derivados de la madera muestreada: eugenol,β-methyloctalactona, guaiacol, 4-methyl guaiacol, vanillin, furfural, 5-methylfurfural. Estos valores se obtienen mediante alguna técnica estandarizada que en este caso fue la Cromatografía de Gases-Masas (GC-MS). Esta técnica proporciona información sobre peso y estructura molecular de la muestra y es muy utilizada para conocer el contenido en elagitaninos en el vino pero, como se apuntaba anteriormente, resulta costosa y lenta y requiere laboratorios y personal especializado. Antes de realizar las mediciones en GC-MS hubo que preparar las extracciones de los compuestos de la madera y para ello se sumergieron las virutas de madera en una solución hidroalcohólica durante 15 días (Figura 1 B). Tras este periodo, se realizaron las mediciones en el cromatógrafo de la unidad SCSIE de la Universidad de Valencia.

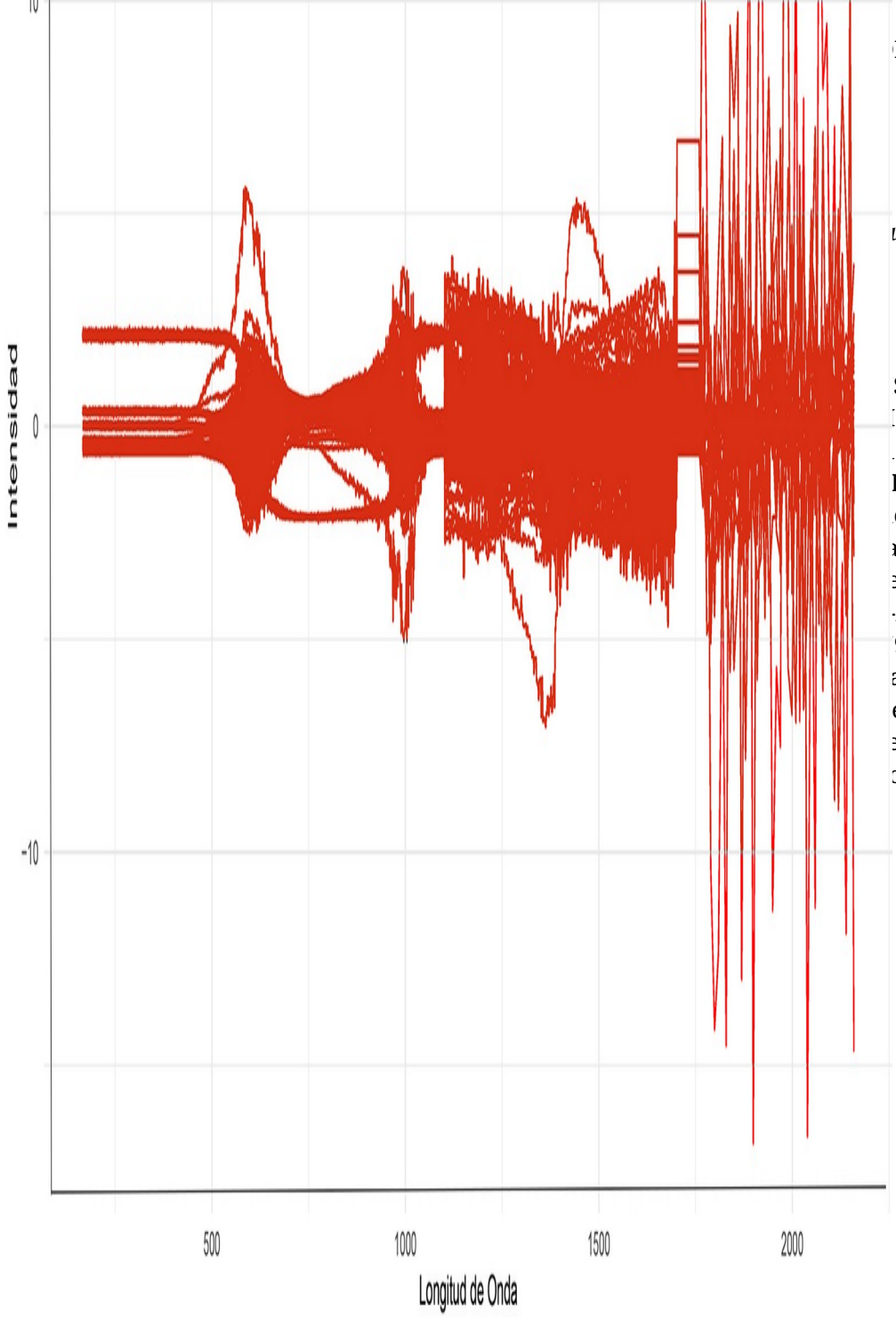
Antes de realizar estas analíticas por técnicas convencionales destructivas, las muestras fueron escaneadas mediante dos espectrómetros correspondientes a las distintas tecnologías vibracionales cuyo potencial pretendemos comprobar: NIRs y FTIR-ATR. Las mediciones mediante espectrometría NIR se realizaron con un equipo desarrollado por nuestra empresa Boscalia, el espectrómetro portátil SATree-Boscalia, que cuenta con 3 detectores que cubren los siguientes rangos de longitudes de onda: 300-1.100 nm, 900-1.700 nm y 1.750-2150 nm, lo que incluye el rango de luz visible y prácticamente todo el infrarrojo cercano (Figura 2). Este análisis se realiza mediante la aproximación de una sonda de contacto que contiene tres fibras ópticas, una de ellas aporta la fuente de luz y las otras reciben la luz reflejada que va a parar a los detectores. Las medidas se tomaron sobre la superficie de muestras sin preparar y en menos de un minuto. Se escanearon tres puntos diferentes de cada muestra y se promediaron los resultados obtenidos. La espectroscopía FTIR-ATR implica la obtención de espectros en el infrarrojo mediante el proceso matemático de la Transformada de Fourier. Esta técnica abarca un rango más amplio del espectro infrarrojo en comparación con el NIR y, al igual que NIRs, permite registrar la “huella dactilar”, pero en otra longitud de onda, de forma que se complementan. Estas mediciones se llevaron mediante un espectrómetro FITR-ATR Carry 630 (Figura 3) y en colaboración con el grupo de investigación CRETUS-EcoPast de la Universidade de Santiago de Compostela.

9º CONGRESO FORESTAL ESPAÑOL
2025 | 16-20 GIJÓN | JUNIO

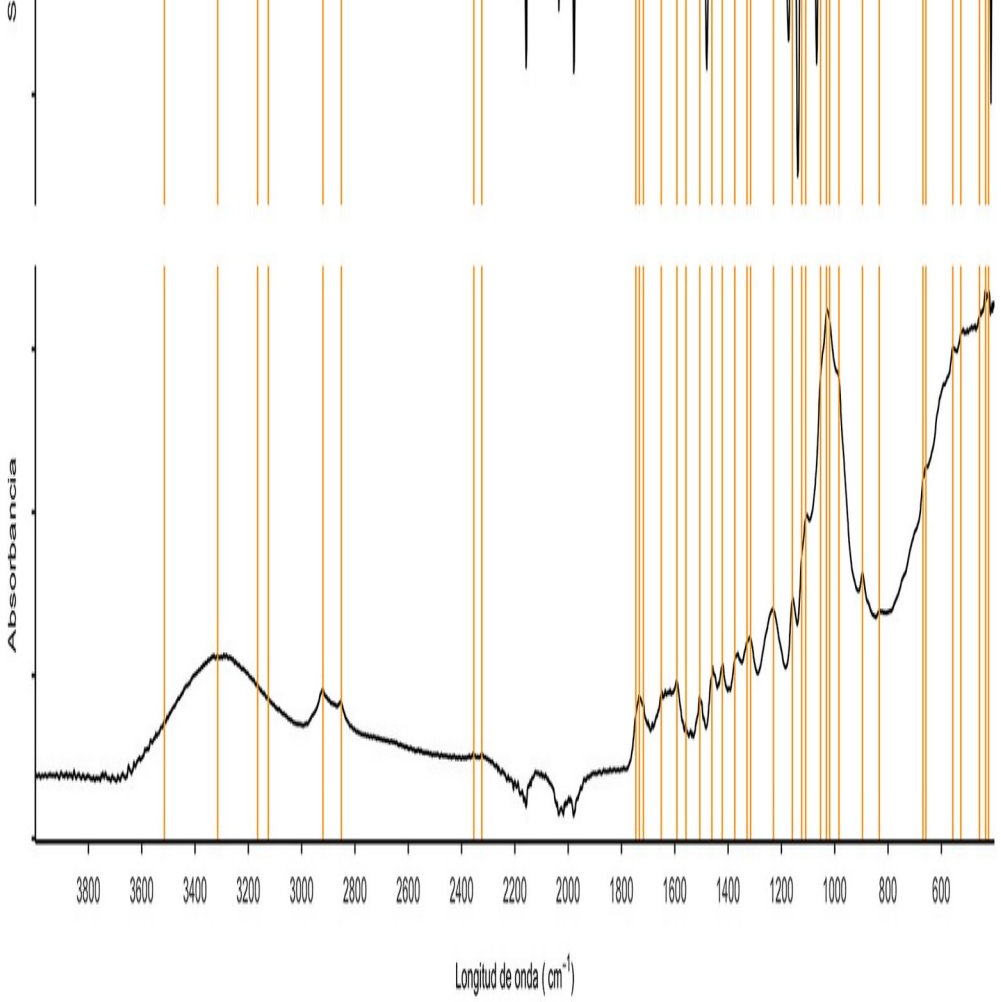
MIA

de

S se
R se
01 y
R se
o el
ando
e los
ATR
9 de
aron
ellas
e los
on 9
con



9º CONGRESO FORESTAL ESPAÑOL
2025 | 16-20 GIJÓN | JUNIO



muestras de referencia y el RMSE de la validación externa, lo que indica el poder de predicción del modelo. De los métodos estadísticos analizados: regresión por mínimos cuadrados parciales (Partial Least Squares, PLS), modelos de regresión Máquinas de Vector Soporte con kernel lineal (Support Vector Machines, SVM-L) y modelos de regresión de bosques aleatorios (Random Forest, RF), el método estadísticos que aportó mejores resultados fue este último, RF, para las dos técnicas NIRs y FTIR-ATR. En contra de lo esperado, los modelos obtenidos con NIR no fueron muy buenos, obteniéndose un coeficiente de determinación (r2) < 0.6. Este coeficiente representa la proporción de la varianza de la variable problema (o dependiente) que somos capaces de explicar con el modelo a través de las variables independientes. Sin embargo, se pudo obtener un modelo con buenos indicadores de predicción con los datos de FTIR-ATR. Las r2 fueron de 0.62 para el 5-methylfurfural, 0.73 para el eugenol, 0.87 para el furfural, 0.75 para el vanillin. Con una sensibilidad (probabilidad de que la especie clasificada como x sea realmente x) del 0.5 para el 5-methylfurfural y eugenol, de 0.78 para el furfural y de 0.67 para el vanillin. La especificidad (probabilidad de que la especie no clasificada como x no sea x) fue de un 0.75 para el 5-methylfurfural, 0.96 para el eugenol, 0.97 para el furfural y de un 0.83 para el vanillin.

5. Discusión

Los resultados obtenidos evidencian una diferencia significativa en la capacidad predictiva de las espectrometrías NIRs y FTIR-ATR, al menos con los equipos utilizados en este estudio. En el caso del infrarrojo cercano (NIR), su capacidad de predicción del contenido de polifenoles en la madera fue limitada, lo que contrasta con investigaciones previas donde NIR mostró resultados satisfactorios en la detección de polifenoles en contextos distintos, como en muestras de virutas de

madera tamizadas a tamaños específicos (Baca-Bocanegra *et al.*, 2029), muestras líquidas de vino empleando transmitancia en lugar de reflectancia (Anjos *et al.*, 2022) o mediciones directas en uvas (Ferrer-Gallego *et al.*, 2011 o Nogales-Bueno *et al.*, 2015). Un factor clave que podría explicar este desempeño subóptimo es el uso de un prototipo de espectrómetro en etapa de validación. Este equipo emplea tres detectores con resoluciones variables que fueron estandarizadas mediante métodos estadísticos, lo que podría haber afectado a la precisión de las mediciones.

En contraste, la espectrometría FTIR-ATR mostró resultados mucho más alentadores, especialmente en la predicción de compuestos específicos como eugenol, furfural y vanillin, con coeficientes de determinación (r^2) superiores a 0.73. Estos resultados superan algunas limitaciones reportadas en estudios previos con FTIR. Por ejemplo, Patz *et al.* (2004) destacaron que la similitud química entre los compuestos investigados, junto con la absorción predominante de etanol, agua y azúcares en muestras líquidas de vino, podría dificultar la determinación precisa de otros componentes, incluidos los polifenoles. En este trabajo, estas dificultades parecen haber sido mitigadas, lo que subraya el potencial de FTIR-ATR en este tipo de análisis.

Estos resultados positivos están respaldados por investigaciones previas con resultados similares. Fragoso *et al.* (2011a, 2011b) lograron identificar ácidos fenólicos mediante FTIR en uvas, mientras que Hssaini *et al.* (2022) y Bensemmane *et al.* (2020) reportaron resultados exitosos con esta técnica en higos y plantas medicinales, respectivamente. Sin embargo, es importante resaltar, que en estos estudios, el método de regresión predominante fue el de mínimos cuadrados parciales (PLS), el cual es ampliamente utilizado tanto para modelos con NIRs como con FTIR. En este estudio, en cambio, el mejor desempeño predictivo se obtuvo mediante el método RF, una técnica de aprendizaje automático altamente efectiva para clasificaciones de variables continuas y discretas. Esto difiere de los resultados obtenidos por Lee *et al.* (2018), que en su estudio sobre la relación entre compuestos fenólicos y bioactividades de *Neptunia oleracea*, concluyeron que RF presentaba una capacidad predictiva menor que PLS. Esto puede deberse la influencia significativa de las características específicas del conjunto de datos y de los objetivos del análisis. Potencialmente, RF presenta una capacidad predictiva mayor que PLS ya que es capaz de trabajar con interacciones y patrones más complejos que éste, que se limita a asumir interacciones lineales. Esto es particularmente relevante en espectrometría, ya que las señales registradas no suelen tener una relación lineal directa con las variables de interés. Otro factor que puede interferir en los resultados del análisis de los espectros de FTIR-ATR es que éstos suelen estar sujetos a ruido y presentar alta correlación entre variables. RF es intrínsecamente robusto ante estos problemas, mientras que PLS puede ser más sensible. Además, la estructura de ensamble de RF, basada en múltiples árboles de decisión, permite modelar interacciones entre variables de manera más flexible que PLS, que depende de una combinación global de componentes latentes, y presenta también mayor tolerancia frente a datos desequilibrados, lo cual es importante aquí ya que los valores de sensibilidad y especificidad observados muestran variaciones en la calidad predictiva dependiendo del compuesto. Esto puede estar relacionado también con el pequeño tamaño muestral utilizado en este estudio (n=30 por sp.). El éxito de RF en este trabajo muestra que

se trata de una herramienta robusta y adecuada para manejar las complejidades inherentes a los datos de espectroscopía FTIR-ATR. Sin embargo, consideramos que una nueva vía de análisis muy interesante sería explorar cómo la combinación de métodos, con el uso conjuntos de RF y PLS o el ajuste de hiperparámetros específicos para cada técnica, podría optimizar aún más los resultados obtenidos, lo que constituye un objetivo para futuras investigaciones.

6. Conclusiones

El análisis de cinco especies de madera mediante NIRs y FTIR-ATR para determinar su contenido en polifenoles como alternativa a los métodos de laboratorio convencionales ha producido resultados muy diferentes según la técnica empleada. Los resultados para espectrometría NIR han sido muy bajos, con r2 siempre por debajo de 0.6, mientras que los resultados mediante FTIR-ATR muestran una buena capacidad de clasificación, con diferencias entre las moléculas de polifenoles, pero con valores de r2 superiores a 0.73 para los compuestos eugenol, furfural y vanillin. Los mejores modelos predictivos se obtuvieron mediante la técnica Random Forest, por encima del tradicionalmente utilizado análisis de Mínimos cuadrados parciales (PLS). Estos resultados muestran el potencial de la tecnología FTIR-ATR como técnica asequible, rápida y precisa para la predicción del contenido de polifenoles en madera para chips o alternativos en la curación de vinos, en comparación con los métodos de laboratorio tradicionales.

7. Agradecimientos

Este trabajo se basa en el proyecto de innovación TANNIRS, desarrollado por Boscalia Technologies S.L. en colaboración con la Junta de Extremadura (Consejería de Economía, Ciencia y Agenda Digital) y El Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

8. Bibliografía

ACQUAH, G.E.; ESSIEN, C.; VIA, B.K.; BILLOR, N.; ECKHARDT, J.G. 2018. Estimating the basic density and mechanical properties of elite loblolly pine families with near infrared spectroscopy. For. Sci. 64 (2): 149-158

ÁLVAREZ FERNÁNDEZ, N. y MARTÍNEZ CORTIZAS, A.; 2020. Andurinha: make spectroscopic data proccessing easier.https://cran.r-project.org/web/packages/andurinha/andurinha.pdf

ANJOS, O.; CALDEIRA, I.; FERNANDES, T.A.; PEDRO, S.I.; VITÓRIA, C.; OLIVEIRA-ALVES, S.; CATARINO, S.; CANAS, S. 2022. PLS-R Calibration Models for Wine Spirit Volatile Phenols Prediction by Near-Infrared Spectroscopy. Sensors 22 286

BACA-BOCANEGRA, B.; NOGALES-BUENO, J.; HERNÁNDEZ-HIERRO, J.M.; HEREDIA, F.J. 2018. Evaluation of extractable polyphenols released to wine from cooperage byproduct by near infrared hyperspectral imaging. Food chem. 244 206-212

BENSEMMANE, N.; BOUZIDI, N.; DAGHBOUCHE, Y.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M.; EL HATTAB, M. 2021. Quantification of phenolic acids by partial least squares Fourier-transform infrared (PLS-FTIR) in extracts of medicinal plants. Phytochem. Anal. 32(2) 206-221

CANO-LOPEZ, M.; BAUTISTA-ORTIN, A.B.; PARDO-MINGUEZ, F.; LOPEZ-ROCA, J.M.; GOMEZ-PLAZA, E. 2008. Sensory descriptive analysis of a red wine aged with oak chips in stainless steel tanks or used barrels: Effect of the contact time and size of the oak chips. J. Food Qual. 31 (5) 645-660

CADAHÍA, E.; FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B.; JALOCHA, J. 2003. Volatile compounds in Spanish, French, and American oak woods after natural seasoning and toasting. J. Agric. Food Chem. 51 (20) 5923-5932

CADAHIA, E.; DE SIMON, B.F.; VALLEJO, R.; SANZ, M.; BROTO, M. 2007. Volatile compound evolution in Spanish oak wood (Quercus petraea and Quercus pyrenaica) during natural seasoning. Am. J. Enol. Vitic. 58 (2) 163-172

CHASSAING, S.; LEFEUVRE, D.; JACQUET, R.; JOURDES, M.; DUCASSE, L.; GALLAND, S.; GRELARD, A.; SAUCIER, C.; TEISSEDRE, P.L.; DANGLES, O. 2010. Physicochemical studies of new anthocyano-ellagitannin hybrid pigments: about the origin of the influence of oak C-glycosidic ellagitannins on wine color. Eurjoc 1 55-63

CHATONNET, P. 2007. Productos alternativos a la crianza en barrica de los vinos. Influencia de los parámetros de fabricación y de uso. Enología. 4 (3) 1-22

CHIRA. K. & TEISSEDRE, P-L. 2015. Chemical and sensory evaluation of wine matured in oak barrel: effect of oak species involved and toasting process. European Eur. Food Res. Technol. 240 (3) 533-547

DE LUQUE, M.; ÁLVAREZ, M.; PÉREZ, S.; SIERRA, V.; LUQUE, L.; GARCÍA, E. 2017. La Espectrometría de Infrarrojo Cercano (NIR) y el origen geográfico de la madera: análisis experimental en 3 localidades españolas. Actas del 7º Congreso Forestal Español.

FERNANDEZ DE SIMON. B.; ESTERUELAS, E.; MUÑOZ, Á.M.; CADAHÍA, E.; SANZ, M. 2009. Volatile compounds in acacia, chestnut, cherry, ash, and oak woods, with a view to their use in cooperage. JJ. Agric. Food Chem. 57 (8) 3217-3227

FERREIRO-GONZÁLEZ, M.; RUIZ-RODRÍGUEZ, A.; BARBERO, G.F.; AYUSO, J.; ÁLVAREZ, J.A.; PALMA, M.; BARROSO, C.G. 2019. FT-IR, Vis spectroscopy, color and multivariate analysis for the control of ageing processes in distinctive Spanish wines. Food chem. 277 6-11

FERRER-GALLEGO, R.; HERNÁNDEZ-HIERRO, J.M.; RIVAS-GONZALO, J.C.; ESCRIBANO-BAILÓN, M.T. 2011. Determination of phenolic compounds of grape skins during ripening by NIR spectroscopy. LWT-Food Sci. & Technol. 44 (4) 847-853

FRAGOSO, S.; ACEÑA, L.; GUASCH, J.; BUSTO, O.; MESTRES, M. 2011a. Application of FT-MIR Spectroscopy for Fast Control of Red Grape Phenolic Ripening. J. Agric. Food Chem. 59 6 2175-2183

FRAGOSO, S.; ACEÑA, L.; GUASCH, J..; MESTRES, M.; BUSTO, O. 2011b. Quantification of Phenolic Compounds during Red Winemaking Using FT-MIR Spectroscopy and PLS-Regression. J. Agric. Food Chem. 59 20 10795-10802

GARCIA, R.; SOARES, B.; DIAS, C.B.; FREITAS, A.M.C.; CABRITA, M.J. 2012. Phenolic and furanic compounds of Portuguese chestnut and French, American and Portuguese oak wood chips. Eur. Food Res. Technol. 235 3 457-467

GARCÍA-ESTÉVEZ, I.; ALCALDE-EON, C.; MARTÍNEZ-GIL, A.M.; RIVAS-GONZALO, J.N.C., ESCRIBANO-BAILÓN, M.T.; NEVARES, I.; DEL ALAMO-SANZA, M. 2017. An approach to the study of the interactions between ellagitannins and oxygen during oak wood aging. J. Agric. Food Chem. 65 (31) 6369-6378

GARDE-CERDÁN, T.; LORENZO, C.; ALONSO, G.L.; SALINAS, M.R. 2010. Employment of near infrared spectroscopy to determine oak volatile compounds and ethylphenols in aged red wines. Food chem. 119 (2) 823-828

GÓMEZ, R.S.; ANJOS, O.; DOMÍNGUEZ, I.N.; DELGADO, T.; DEL ÁLAMO SANZA, M. 2019. Discrimination of aging wines with alternative oak products and micro-oxygenation by FTIR-ATR. Vitis: J. Grapevine Res. 58 (5) 77-82

HSSAINI, L.; RAZOUK, R.; BOUSLIHIM, Y. 2022. Rapid Prediction of Fig Phenolic Acids and Flavonoids Using Mid-Infrared Spectroscopy Combined With Partial Least Square Regression. Front. Plant Sci. 13 782159

JONES, P.D.; SCHIMLECK, L.R.; PETER, G.F.; DANIELS, R.F.; CLARK, A. 2006. Nondestructive estimation of wood chemical composition of sections of radial wood strips by diffuse reflectance near infrared spectroscopy. Wood Sci. & Technol. 40 (8) 709-720

KELLEY, S.S.; RIALS, T.G.; SNELL, R.; GROOM, L.H.; SLUITER, A. 2004. Use of near infrared spectroscopy to measure the chemical and mechanical properties of solid wood. Wood Sci. & Technol. 38 (4) 257-276

KEMPS, B.; LEON, L.; BEST, S.; DE BAERDEMAEKER, J.; DE KETELAERE, B. 2010. Assessment of the quality parameters in grapes using VIS/NIR spectroscopy. Biosyst. Eng. 105 (4) 507-513

LARKIN, P. 2017. Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation: Elsevier, 276, Amsterdam

LEE, S.Y.; MEDIANI, A.; MAULIDIANI, M.; KHATIB, A.; ISMAIL, I.S.; ZAWAWI, N.; ABAS, F. 2018. Comparison of partial least squares and random forests for evaluating relationship between phenolics and bioactivities of *Neptunia oleracea*. J. Sci. Food Agric. 98 (1) 240-252

MARTÍNEZ-GIL, A.; ALAMO-SANZA, D.; SÁNCHEZ-GÓMEZ, R.; NEVARES, I. 2018. Different woods in cooperage for oenology: A review. Beverages 4 (4) 94

MICHEL, J.; JOURDES, M.; SILVA, M.A.; GIORDANENGO, T.; MOUREY, N.; TEISSEDRE, P-L. 2011. Impact of concentration of ellagitannins in oak wood on their levels and organoleptic influence in red wine. J. Agric. Food Chem. 59 (10) 5677-5683

NOGALES-BUENO, J.; BACA-BOCANEGRA, B.; RODRÍGUEZ-PULIDO, F.J.; HEREDIA, F.J.; HERNÁNDEZ-HIERRO, J.M. 2015. Use of near infrared hyperspectral tools for the screening of extractable polyphenols in red grape skins. Food chem. 172 559-564

PATZ, C.D.; BLIEKE, A.; RISTOW, R.; DIETRICH, H. 2004. Application of FT-MIR spectrometry in wine analysis. Anal. Chim. Acta 513 (1) 81-89

PRADES, C.; GARCÍA-OLMO, J.; ROMERO-PRIETO, T.; DE CECA, J.L.G.; LÓPEZ-LUQUE, R. 2010. Methodology for cork plank characterization (Quercus suber L.) by near-infrared spectroscopy and image analysis. Meas. Sci. Technol. 21 (6) 065602

PRIEUR, C.; RIGAUD, J.; CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, M. 1994. Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds. Phytochemistry 36 (3) 781-784

PUPEZA, I.; HUBER, M.; TRUBETSKOV, M.; SCHWEINBERGER, W.; HUSSAIN, S.A.; HOFER, C.; FRITSCH, K.; POETZLBERGER, M.; VAMOS, L.; FILL, E. 2020. Field-resolved infrared spectroscopy of biological systems. Nature 577 (7788) 52-59

RUBIO-BRETÓN, P.; GARDE-CERDÁN, T.; MARTÍNEZ, J. 2018. Use of oak fragments during the aging of red wines. Effect on the phenolic, aromatic, and sensory composition of wines as a function of the contact time with the wood. Beverages 4 (4) 102

SCHIMLECK, L.; MATOS, J.; TRIANOSKI, R.; PRATA, J. 2018. Comparison of methods for estimating mechanical properties of wood by NIR spectroscopy. J. Spectrosc. 4823285, 10

TSUCHIKAWA, S. & KOBORI, H. 2015. A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology. J. Wood Sci. 61 (3) 213-220

VIVAS, N. & GLORIES, Y. 1996. Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging. Am. J. Enol. Vitic. 47 (1) 103-107

ZAHRI, S.; MOUBARIK, A.; CHARRIER, F.; CHAIX, G.; BAILLERES, H.; NEPVEU, G; CHARRIER, B. 2008. Quantitative assessment of total phenol contents of European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*) by diffuse reflectance NIR spectroscopy on solid wood surfaces. Holzforschung 62 (6) 679-687