



Universidad de Valladolid
Campus de Palencia

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR
DE INGENIERIAS AGRARIAS**

Grado en Enología

**Caracterización de la tasa de
transferencia de oxígeno de la madera
Quercus pyrenaica Willd.**

Alumno: Javier Nicolás Postigo Vergel

**Tutora: María del Álamo Sanza
Cotutores: Ignacio Nevares Dominguez
Víctor Martínez-Martínez**

Septiembre de 2020

Copia para el tutor/

Índice:

1. Resumen.....	3
2. Introducción.....	5
2.1. Importancia del oxígeno y la madera en el envejecimiento.....	5
2.2. Importancia de <i>Quercus pyrenaica</i> Willd. como madera alternativa.....	6
2.3. Importancia del oxígeno.	7
3. Objetivos.	8
4. Materiales y métodos.	8
4.1. Maderas.	8
4.2. Medidas de la tasa de transferencia de oxígeno.....	8
4.3. Medidas de las propiedades anatómicas.....	9
4.4. Análisis estadístico.	12
5. Resultados y discusión.....	12
5.1. Propiedades anatómicas.	12
5.2. Tasa de transferencia de oxígeno.	18
5.3. Relación TTO-anatomía de la madera.....	23
6. Conclusiones.....	23
7. Agradecimientos.....	24
8. Bibliografía.	25

1. Resumen.

El objetivo de este estudio es la caracterización de la tasa de transferencia de oxígeno de la madera *Quercus pyrenaica* Willd. autóctona de Castilla y León empleada para la fabricación de barricas y de productos alternativos. El conocimiento del oxígeno que entra hacia el vino atravesando la barrica y disolviéndose en el vino es muy importante en la definición de las propiedades finales del vino.

Para el estudio se han empleado pre-duelas (tablas crudas que sólo han sufrido el proceso de secado o curado en el parque de madera en tonelería) y duelas ya domadas y tostadas que formarían parte de una barrica. Se ha analizado la tasa de transferencia de oxígeno en diferentes muestras extraídas de todas las duelas, para analizar la variabilidad interduela e intraduela. También se han analizado las maderas en diferentes momentos del envejecimiento, madera seca y madera con distintos tiempos de contacto con el vino. Se ha evaluado el efecto del proceso de tostado de la madera, así como la influencia de la humectación de la madera en su tasa de oxigenación. Los resultados obtenidos se han comparado con los obtenidos en las maderas más habitualmente utilizadas en enología (*Quercus petraea* (Matt.), Liebl. y *Quercus alba* L.).

Abstract.

The objective in this study is the characterization of the oxygen transfer rate in the *Quercus pyrenaica* Willd. wood from Castilla y León used to make barrels and other alternative products. The knowledge of the oxygen that enters through the barrel and getting dissolved in the wine is very important in the definition of the properties of the final wine.

In this study fresh staves without toasted (oak wood planks which only has been seasoned in a wood yard in the cooperage) and toasted staves from a barrel were analyzed. Oxygen transfer rate has been analyzed in different samples extracted from the staves to analyze the variability in the stave and between different staves. The woods at different times of aging, dry wood and wood with different contact times with the wine have also been analyzed. The effect of the wood toasting process has been evaluated, as well as the influence of wood humidification on its oxygenation rate. The results obtained have been compared with those obtained in the woods most commonly used in oenology (*Quercus petraea* (Matt.), Liebl. and *Quercus alba* L.).

2. Introducción.

2.1. Importancia del oxígeno y la madera en el envejecimiento.

El proceso de envejecimiento es una práctica que generalmente confiere al vino cierta calidad. Hay dos procesos principalmente que se dan a lo largo la crianza: cesión de compuestos aromáticos y taninos por parte de la madera, y cesión de oxígeno, tanto en el caso de la bodega como cuando el envejecimiento se realiza en sistemas alternativos, como un recipiente poroso o depósitos de acero inoxidable en los que se realiza una microoxigenación activa mediante una fuente exógena.

A lo largo de los años algunos autores han propuesto diferentes tasas de transferencia de oxígeno (TTO, OTR en inglés) a través de la bodega de roble. La primera cifra aportada fue por Ribereau-Gayon en 1933 que situó la entrada de oxígeno de 15 a 45 mg/L-año en bodegas nuevas y llenas. En el año 1997 Vivas y Glories describieron que en la bodega de *Quercus petraea* nueva de la zona de Limousin (Francia) y Centro entraba una tasa de oxígeno de 20 a 45 mg/L-año y de 10 mg/L-año en bodegas de 5 años. De esta manera se dejaba en evidencia que la entrada de oxígeno en bodega varía según el tipo de bodega. M. Kelly y D. Wollan describieron en 2003 un TTO de 26 ml/l-año en duelas de 26 milímetros de espesor, tratando a la bodega como una membrana semipermeable en la que se la aplica la ley de Fick, entrando el oxígeno dentro de la bodega mediante difusión y por un gradiente de concentraciones en el interior con el exterior de la bodega (del Álamo-Sanza *et al.*, 2018). Otros estudios más recientes describen una TTO de 11 a 14 mg/L-año para bodegas nuevas de *Quercus petraea* y de 9 a 11 mg/L-año para bodegas nuevas de *Quercus alba*, demostrando así que la transferencia de oxígeno es mayor en *Quercus petraea* que en *Quercus alba* (del Álamo-Sanza *et al.*, 2017). La tasa de transferencia de oxígeno a lo largo de la estancia del vino en la bodega es dinámica (del Álamo-Sanza *et al.*, 2014). Diversos factores son los que influyen en la entrada de oxígeno en la bodega. Esta tasa de entrada del oxígeno tiende a disminuir con el paso del tiempo, y uno de los factores que influye en esta bajada es la humedad. A medida que la madera se impregna con vino, aumentando así su humedad, el paso del oxígeno es menor.

Durante el proceso de envejecimiento, los cambios químicos producidos en los vinos pueden acelerarse mediante el uso de alternativos, ya sea con duelas o con chips, siendo una alternativa más barata (Dumitriu *et al.*, 2019). Por otro lado, es habitual que durante este tipo de envejecimiento se emplee una dosis de oxígeno que pueda simular el escenario de la bodega (Cano-López *et al.*, 2010). Tras un periodo de envejecimiento en este recipiente, el vino adquiere una serie de características cromáticas más estables que un vino sometido a microoxigenación y sin empleo de alternativos. Este resultado se obtiene después de un periodo de crianza reductora de 6 meses y es debido principalmente a los compuestos aportados por la madera, que en su mayoría son elagitaninos (Cano-López *et al.*, 2010). Una mayor microoxigenación estabiliza los polifenoles, alcanzándose sobre todo una mejora en la estabilidad del color (Sánchez-Gómez *et al.*, 2020). Por todas estas razones, la microoxigenación se puede considerar un beneficio durante el empleo de alternativos.

Una vez mencionada la recomendación de emplear microoxigenación con madera, conviene definir una dosis de madera y de oxígeno para cada tipo de madera que se va a emplear. Un estudio (del Álamo-Sanza *et al.*, 2010) ha demostrado que cuando se quiere reproducir el envejecimiento en bodega, manteniendo el vino con 20 ppb de oxígeno disuelto y empleando la misma relación de madera/vino que en el caso de las bodegas de 225 litros, es necesario dosificar más oxígeno en el vino tratado con madera de *Quercus petraea*. Esta consume mayor cantidad de oxígeno. Si se emplea la madera *Quercus pyrenaica*, se necesitan menores dosis de oxígeno. En estos dos ejemplos, se

empleó madera en formato astillas, de la misma tonelería y con tostado medio. Además, con alternativos de mayor tamaño (tablas), manteniendo la misma relación superficie/volumen, se ha observado que los vinos necesitan mayores dosis de oxígeno para mantener los 20 ppb de oxígeno disuelto presentes en los vinos de las barricas.

La calidad de la madera de *Quercus petraea*, también llamado comúnmente roble francés, ya es bien conocida para la elaboración de vinos de calidad. Este roble ya ha sido caracterizado en varias ocasiones, tanto fenólicamente como anatómicamente. Este roble, cuenta con un grano (anchura del anillo de crecimiento anual) considerado como fino. Diversos estudios sitúan el grano de esta madera entre 1,1 mm y 1,5 mm (Del Álamo-Sanza *et al.*, 2017; Nevares *et al.*, 2019) con una densidad entre 608 y 656 Kg/m³ (Díaz-Maroto *et al.*, 2018).

En lo que respecta a la madera de roble americano tradicional, *Quercus alba*, también ha sido caracterizada en numerosas ocasiones. Este tipo de madera cuenta habitualmente con un grano más grueso, situado entre los 1,6 mm y los 4 mm. Además, también es una madera con mayor densidad, entre 682 y 805 Kg/m³ (Del Álamo-Sanza *et al.*, 2017).

2.2. Importancia de *Quercus pyrenaica* Willd. como madera alternativa.

En los últimos años han comenzado a surgir maderas alternativas a las tradicionales *Quercus petraea* y *Quercus alba* por motivos muy variados, entre los que se encuentran la alta demanda de este tipo de robles y a que la competitividad en el mercado del vino ha aumentado, buscando los enólogos de esta manera una forma de diferenciarse. Se están llevando a cabo varios estudios en los que se describe la aptitud enológica de otro tipo de maderas, no procedentes del género *Quercus*, como la acacia, el castaño o el cerezo (De Sirión *et al.*, 2009).

Las nuevas maderas alternativas que más han sido estudiadas son *Quercus humboldtii* (Martínez-Gil *et al.*, 2020) y la madera del presente estudio, *Quercus pyrenaica* o también llamada rebollo. Esta última especie de roble ya ha sido estudiada por Martínez-Gil *et al.*, y han demostrado su aptitud enológica. Según el dato del tercer Inventario Forestal Nacional, en Castilla y León hay 722.773 hectáreas de rebollo, con 961 millones de árboles y con aproximadamente 20 millones de m³ de madera, la cual crece a un ritmo de 807.326 m³/año. En esta misma comunidad autónoma las provincias que destacan por su superficie y su volumen de rebollo son León (222.170 hectáreas, 6.619.396 m³), Salamanca (174.950 hectáreas, 3.992.597 m³) y Zamora (93.138 hectáreas, 1.743.793 m³) (Gallego. 2013).

Los principales productos extraídos de la madera de *Quercus pyrenaica* son para alternativos enológicos. En los últimos años, se está comenzando a llevar a cabo prácticas silvícolas que podrían sumarle un valor añadido a este tipo de roble, mediante el aprovechamiento para conformar barricas e incluso para madera estructural. Una mayor demanda podría posibilitar una mayor aplicación de las prácticas silvícolas y sumar valor al roble rebollo (Broto *et al.*, 2009).

Como ya se ha mencionado anteriormente, la calidad enológica de la madera de rebollo ya ha sido demostrada. Esta madera ya se ha caracterizado en lo que la respecta a los polifenoles de bajo peso molecular, los taninos y a los compuestos volátiles. Los elagitaninos son un grupo de compuestos tánicos responsables de la astringencia y del amargor del vino. Durante el proceso de secado y el proceso de tostado, la concentración de elagitaninos en la madera disminuye de manera importante. Además, este grupo de compuestos actúan como antioxidantes, y se unen a los antocianos formando un complejo anaranjado antociano-elagitanino, estabilizando el color del vino (Martínez-Gil *et al.*, 2020). Se ha observado que el contenido en elagitaninos y ácido elágico en la madera de *Quercus pyrenaica* es superior a la concentración que en la

madera de *Quercus petraea*. La madera de *Quercus alba* tiene un contenido en elagitaninos inferior a las anteriores mencionadas (Jordão *et al.*, 2007). Esto puede ir en beneficio de la evolución del color del vino envejecido en el roble rebollo. La composición volátil de un vino es uno de los principales factores de calidad. Cada barrica confiere un perfil aromático al vino, siendo así determinante el tipo de madera a utilizar en el envejecimiento. En el caso de la madera de *Quercus pyrenaica*, se han observado altos niveles de compuestos furánicos (olor a almendras y otros frutos secos), eugenol (compuesto responsable del olor a clavo o nuez moscada), furaneol (compuesto responsable de fruta roja) y de *cis*-whiskylactonas (olor a coco). Por otro lado, se han encontrado bajos niveles en vainillina (olor a vainilla) (Fernández De Simón *et al.*, 2010). Estos aromas son considerados beneficiosos para el envejecimiento de vinos de calidad.

2.3. Importancia del oxígeno.

El oxígeno a lo largo del proceso de elaboración cobra gran importancia en función de cada uno de los procesos, por ello, los vinos tintos son envejecidos en roble debido a la permeabilidad que tiene al oxígeno. Los vinos que se conservan en depósitos no permeables al oxígeno necesitan una pequeña dosis para mejorar su calidad, debiendo no ser demasiado grande para evitar los problemas que conlleva la oxidación. El oxígeno en su justa medida aporta beneficios tales como la estabilidad del color o la disminución de la astringencia (Nebares *et al.*, 2008).

El color del vino es uno de los factores que más puede incidir en la calidad, siendo su estabilidad y tonalidad los parámetros que más interesan a lo largo de la elaboración y de la obtención del producto final. En este aspecto, el oxígeno juega un papel muy importante. De hecho, el oxígeno durante la crianza es necesario de cara a la formación de nuevos pigmentos derivados de antocianos y a la polimerización de los mismos. A medida que el envejecimiento avanza, la concentración de antocianos libre disminuye, aumentando la formación de pigmentos que más adelante modificarán el color del vino de un color púrpura a un color teja (Sánchez-Gómez *et al.*, 2020). La estabilización de los antocianos es debida principalmente a la formación y condensación con el acetaldehído y a la condensación con los taninos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que si estas polimerizaciones llegaran a compuestos con un elevado peso molecular podrían insolubilizarse y precipitar, siendo éste el mecanismo de la pérdida del color (Tarko *et al.*, 2020).

Otro grupo de compuestos que se ven afectados por el aporte de oxígeno son los taninos. Los taninos participan en el amargor y en la astringencia del vino, y la polimerización de estos compuestos hace que estas dos cualidades organolépticas no sean demasiado elevadas. El mecanismo de condensación de los taninos es a través de puentes de acetaldehído, producido de la oxidación del etanol (Durner *et al.*, 2015). La estabilidad de los taninos viene determinada por diversos factores, el más importante de ellos la proporción de antociano/tanino que determina el aporte de oxígeno. Otro factor importante es la procedencia de esos taninos, ya que en presencia de oxígeno los taninos del hollejo se degradan más rápido que los taninos de la pepita (Garrido-Bañuelos *et al.*, 2019).

El oxígeno también tiene una incidencia importante sobre la percepción olfativa del vino. Los vinos sometidos a una crianza con una oxigenación controlada resultan con menos aromas vegetales y más aromas frutales. Los principales compuestos relacionados con el oxígeno y los aromas son los aldehídos y las cetonas, que pueden formar parte de la condensación de antocianos y taninos, pero también pueden estar de forma libre, siendo así compuestos volátiles, teniendo incidencia olfativa (Tarko *et al.*, 2020). Es importante que la dosificación de este oxígeno sea en su justa medida, ya que un exceso de aldehídos pueden ser señal de oxidación del vino.

Una práctica habitual en enología es la microoxigenación, que pretende simular el escenario de una bodega, aunque sin el aporte de los fenoles de bajo peso molecular ni de los taninos que podría ceder la madera. Consiste en aportar pequeñas cantidades de oxígeno, siempre asegurando su consumo para obtener los beneficios que conlleva. Sin embargo, un exceso de dosis en la microoxigenación puede insolubilizar ciertos compuestos y hacerlos precipitar (Cano-López *et al.*, 2010). Además, se debe tener en cuenta que la madera, adicionada en forma de astillas o tabloncillos, también cede el oxígeno que tiene atrapado en su estructura (García-Estévez *et al.*, 2017).

El conocimiento del oxígeno que la madera *Quercus pyrenaica* va a aportar a los vinos envejecidos en estas bodegas es un aspecto muy importante que todavía no ha sido estudiado y que es el objetivo principal de este trabajo.

3. Objetivos.

El objetivo de este trabajo es la caracterización de la tasa de transferencia de oxígeno (TTO) de la madera de *Quercus pyrenaica*, así como su descripción anatómica. Además, se relacionará esta tasa de transferencia de oxígeno con el tostado de este tipo de madera, así como con la anatomía de la misma (densidad, grano, madera de primavera, madera de verano, densidad de los radios medulares y ángulo de los radios medulares).

4. Materiales y métodos.

4.1. Maderas.

Las duelas estudiadas de *Quercus pyrenaica* han sido facilitadas por la tonelería Intona (Navarra). Estas duelas se obtuvieron en la tala de 2015 en “La Dehesa” en el municipio de Merindad de Sotocueva (Burgos). La madera fue hendida y estuvo 36 meses secándose de manera natural en la tonelería Adour (Gers, Francia).

Posteriormente las duelas fueron tratadas en la tonelería Intona. Tres de las duelas no recibieron ningún tratamiento tonelero, y cuatro de ellas fueron domadas y tostadas con un tostado bajo-medio para conformar una bodega junto a más duelas. De esta manera, llegaron a la Escuela Técnica Superior de Ingenierías Agrarias (Palencia) 3 duelas que solo fueron secadas y 4 duelas que fueron secadas, domadas y tostadas. Allí fueron almacenadas en un armario de madera a 18°C y a 80% de humedad relativa.

De las duelas tostadas, se extrajeron 4 cilindros de madera o probetas de cada duela, y de las duelas en crudo se extrajeron 5 probetas de dos de las duelas y 6 probetas de la otra duela. De esta manera, el experimento se llevó a cabo con un total de 32 probetas, 16 tostadas y 16 en crudo.

4.2. Medidas de la tasa de transferencia de oxígeno.

La tasa de transferencia de oxígeno se midió con un sistema patentado que pretende reproducir el escenario de una bodega (del Álamo-Sanza *et al.*, 2012). La finalidad de este sistema es medir la permeabilidad del oxígeno de los materiales porosos. El material a medir está, por un lado, en contacto directo con el aire y por el otro lado encontramos una cámara, desprovista previamente de oxígeno y un sensor que mide la presión parcial del oxígeno.

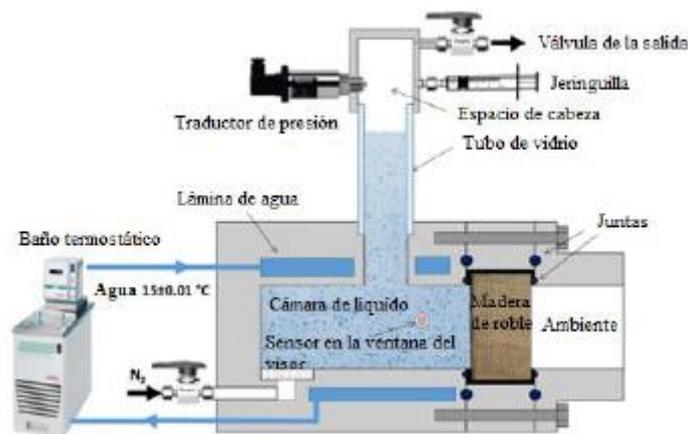


Figura 1: dispositivo de medición de oxígeno.

Los sensores utilizados para la medida del oxígeno disuelto son los Trace Sensor Spot (Pyro-Science GmbH, Alemania), cuyas características pueden verse en la Tabla 1, y que permiten realizar mediciones de alta precisión cercanos al 0% de O₂.

Estos sensores están recubiertos con el indicador REDFLASH que es sensible al oxígeno. El principio de medida se basa en la pérdida de luminiscencia del indicador REDFLASH como consecuencia de los choques entre las moléculas de oxígeno y el indicador REDFLASH inmovilizado en la superficie del sensor.

Rango de medida	0-45 mg/L
Precisión	<2% Air sat. (0,01 mg/L) al 1% oxígeno (0,1 mg/L) al 20% oxígeno
Límite de detección	0,01 mg/L
Calibración	Dos puntos: 0% y 100% Air sat

Tabla 1. Características de los sensores Trace Sensor Spot.

La unidad de la presión parcial del oxígeno empleada en los ensayos realizados es hectopascales (hPa). Hay que tener en cuenta que, en condiciones normales, el máximo de la medición, a presión atmosférica 1013 hPa, es de 212 hPa equivalente a 20,95% de oxígeno en aire. Las condiciones de medición fueron de 930 hPa y de 13,21°C±0,25.

Se hicieron dos tipos de ensayos, un primer ensayo con las muestras en seco simulado a la barrica recién llena de vino y un segundo tipo de ensayo para simular a la madera cuando ya se ha impregnado de vino. En este caso, se siguió el protocolo descrito previamente que supone la medida de las maderas cuando han estado humectadas durante 7 días con un vino modelo previamente filtrado y con una graduación alcohólica de 13% vol (Nevares *et al.*, 2015).

Antes de las mediciones, se calibró el sistema de medida de oxígeno y se realizó un cero con una tapa estanca, de manera que se pudo conocer la TTO en el sistema estanco para luego tenerlo en cuenta una vez hecha la TTO con las probetas de madera.

4.3. Medidas de las propiedades anatómicas.

Densidad.

Para la conocer la densidad, se utilizó una balanza de la marca Kern modelo AEJ Version 2.1. (KERN & Sohn GmbH, Balingen, Germany) equipado con un set de determinación de densidad de la marca Kern modelo YDB-03. Este set de determinación de la densidad tiene como fundamento el principio de Arquímedes, en el cual un cuerpo, en este caso una pieza de madera es completamente sumergido en un líquido conocido,

haciendo ese cuerpo un empuje sobre el fluido. Conociendo la densidad de éste, podemos conocer la de la pieza de madera, previamente pesada. Dado que la madera es un material poroso que puede absorber el agua que se va a emplear, se aplicó un factor de corrección para tener en cuenta esa agua que se absorbió.

El set de determinación de la densidad cuenta con un caballete de la que se cuelga un cestillo sumergible. En ese cestillo se pesa la madera antes de sumergir la pieza y posteriormente se sumerge la pieza para conocer su empuje. La pieza se sumergió en un vaso de precipitados de 400 mililitros, llenado a $\frac{3}{4}$ de su capacidad con agua destilada de densidad conocida 1.000 Kg/m^3 y a $21 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura.

Anatomía de la madera.

Las características anatómicas de la madera consideradas fueron: el grano, el porcentaje de madera de primavera, el porcentaje de madera de verano, la densidad de los radios, el ángulo de los radios, se obtuvieron mediante análisis de imagen siguiendo el método de Martínez-Martínez *et al.* 2018. Este análisis se basa en el reconocimiento de las distintas partes de la madera en cada una de las dos fotografías obtenidas de cada muestra (Martínez-Martínez *et al.*, 2018). Para ello, en primer lugar, se determina el giro necesario cuyo método se describe en Martínez-Martínez *et al.* 2018, en el que se aplica un método basado en la Transformada de Fourier aprovechando la regularidad de los radios medulares y los anillos de crecimiento para estimar dicho ángulo.

La figura 2 recoge las fotografías realizadas a distintas maderas y la figura 3 el resultado obtenido tras analizar las fotografías.

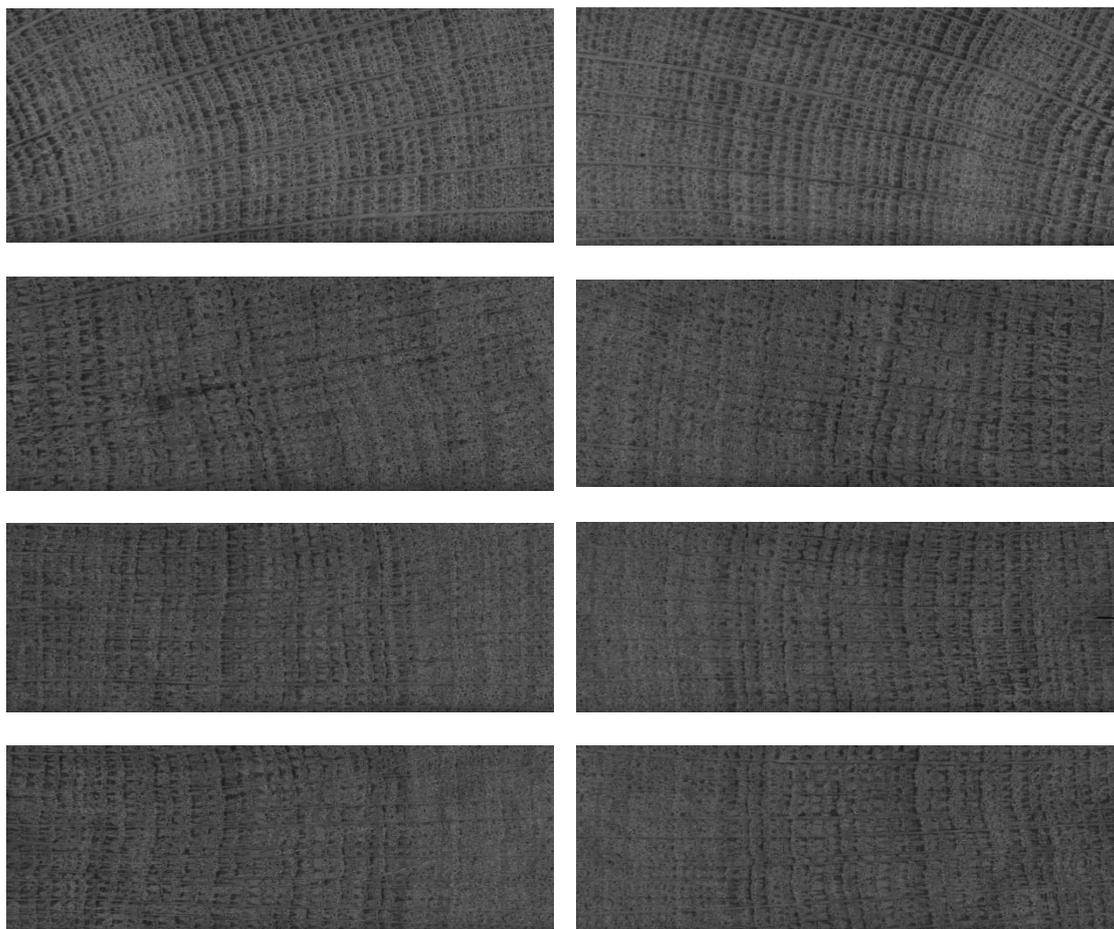


Figura 2. Fotografías de cuatro de las duelas analizadas: cada fila corresponde a una duela y cada columna a una de sus dos cabezas.

A partir de la imagen original girada, para determinar la madera de primavera y de verano se hace un procesado de imagen basado en texturas, a sabiendas que la zona de primavera y de verano son bandas verticales con estructuras circulares, pequeñas y oscuras (vasos) en la madera de primavera y con una combinación de estructuras claras y oscuras a lo largo de toda la banda de madera de verano. Después, los anillos de crecimiento se localizaron en la zona central de cada banda de primavera (donde más vasos hay): aunque este no es realmente el anillo, ya que sería el punto de transición entre madera de verano y madera de primavera, a efectos de cálculo del número de anillos no causa ninguna diferencia y la determinación del anillo mediante visión artificial empleando el método mostrado es más sencilla. Por último, los radios medulares se determinaron como estructuras estrechas y alargadas en posición horizontal, y formados con madera clara. Con esta metodología se consiguieron los resultados que se muestran en la figura 3.

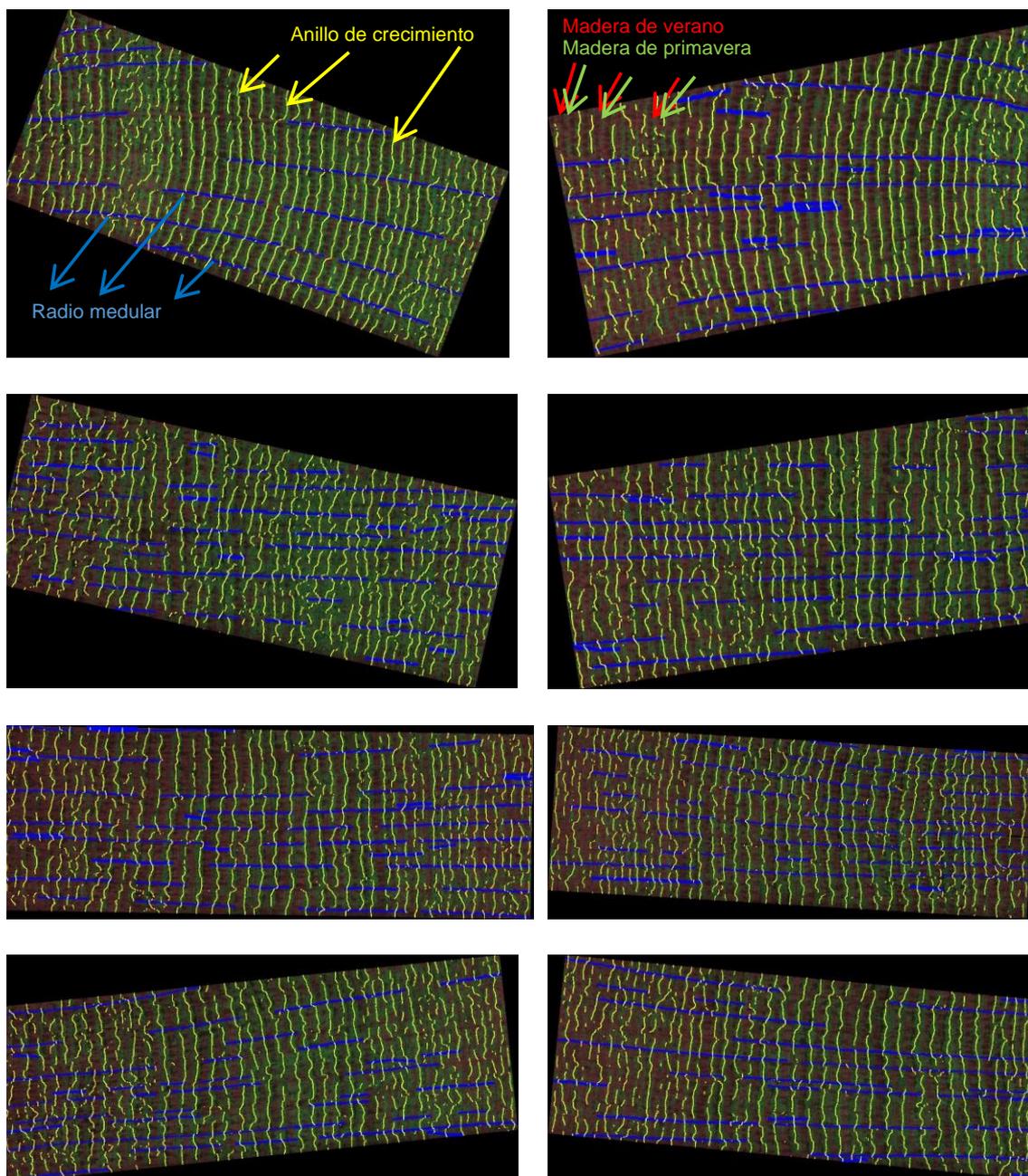


Figura 3: Resultados de la identificación de la anatomía de la madera en las fotografías de la figura 2.

En la Figura 3, cada una de las ocho imágenes se corresponde con el resultado del análisis de la imagen mostrada en la Figura 2 en esa misma posición. En cada imagen se muestran en azul los radios medulares, en amarillo los anillos y en verde y rojo la madera de primavera y verano respectivamente. Además, las imágenes se giraron automáticamente para poder disponer los radios medulares en posición horizontal y los anillos de crecimiento en posición vertical.

Posteriormente, a partir de imágenes como las que se muestran en Figura 3 se realizó el análisis de imagen presentando en el trabajo de Martínez-Martínez et al. 2019 para calcular los valores numéricos descriptivos de los distintos elementos estructurales de la madera para su posterior análisis estadístico.

4.4. Análisis estadístico.

El análisis estadístico se llevó a cabo con el programa Statgraphics Centurion XVIII. Se realizó el análisis de varianza para evaluar si hay diferencias estadísticamente significativas en los parámetros evaluados en las maderas tostadas o no tostadas y también se evaluaron las correlaciones entre la tasa de transferencia de oxígeno de las distintas piezas y sus propiedades anatómicas.

5. Resultados y discusión.

5.1. Propiedades anatómicas.

Dado que las propiedades anatómicas de la madera no son un factor dependiente del tostado, en este apartado se estudiarán todas las maderas en conjunto, sin diferenciar entre madera tostada o sin tostar. Los resultados de las propiedades que se van a describir a continuación fueron obtenidos mediante el análisis de imagen basado en los métodos de visión artificial descritos anteriormente, excepto la densidad, obtenida con la balanza Kern AEJ empleando el principio de Arquímedes.

Los histogramas que se van a describir a continuación presentan los resultados obtenidos por intervalos de frecuencia. En total se cuenta con 64 muestras.

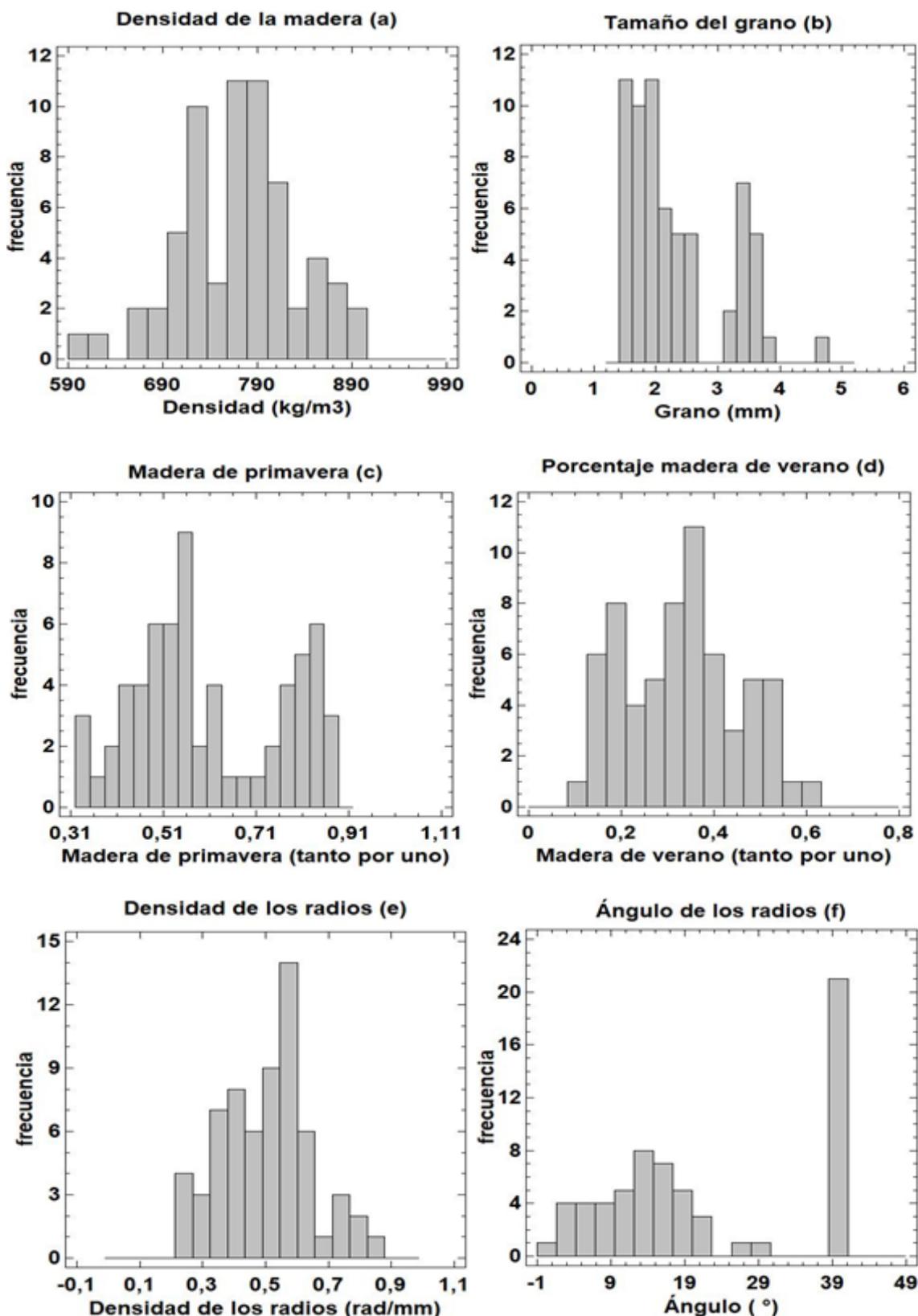


Gráfico 1: densidad de la madera (a), tamaño del grano (b), madera de primavera (c), madera de verano (d), densidad de los radios medulares (e) y ángulo de los radios medulares (f) de *Quercus pyrenaica*.

El gráfico 1 (a) muestra la densidad de la madera de *Quercus pyrenaica* en kg/m³ agrupada en diferentes intervalos. Los resultados se encuentran mayoritariamente entre

720 kg/m³ y 820 kg/m³, encontrando la mayor concentración de resultados entre los 760 kg/m³ y los 820 kg/m³, concretamente en este intervalo encontramos 29 de las 64 muestras analizadas, casi la mitad de ellas. El resultado de todos los datos se encuentra entre los 605,80 kg/m³ y los 901,36 kg/m³. Comparando esto con los resultados ya obtenidos por otros autores sobre *Quercus petraea* y *Quercus alba* (Díaz-Maroto *et al.*, 2018; Del Álamo-Sanza *et al.*, 2017), la madera de roble rebollo es, por lo general, más densa que los robles tradicionales empleados en enología.

En el gráfico 1 (b) se encuentra el tamaño del grano de la madera de *Quercus pyrenaica*. Por lo general, el grano en tonelería se clasifica en función de su tamaño en muy fino (menos de 1 mm), fino (entre 1 y 2 mm), medio (entre 2 y 4 mm) y grueso (por encima de 4 mm) (Vivas, 1995). Los datos se agrupan sobre todo entre los 1,4 mm y 2,7 mm y la mayor concentración de datos está entre los 1,4 mm y los 2 mm, situando a estas maderas en un tipo de grano muy fino. El valor más pequeño del grano es de 1,45 mm, mientras que el más elevado es de 4,6 mm. Comparando estos resultados con los obtenidos con los de otros autores con las maderas tradicionales (del Álamo-Sanza *et al.*, 2018), el *Quercus pyrenaica* analizado se sitúa en un grano más grueso que el francés, pero más fino que el americano.

En el gráfico 1 (c) y (d) encontramos la proporción de madera de primavera y de verano respectivamente. En el caso de la madera de primavera encontramos dos franjas en las que se concentran los datos: entre el 46% y el 56% y el 76% y el 86%. En lo relativo a la madera de verano, la mayoría de los datos se concentran entre el 25% y el 45%. La madera de primavera varía entre un 34,67% y 87,45% y la de verano entre 12,04% y 59,31%. Otros resultados muestran que la madera de *Quercus petraea* contiene entre un 29,16% y 81,62% de madera de primavera y entre 18,38% y 64,16% de madera de verano (Martínez-Martínez *et al.*, 2019). Comparando ambas maderas, se puede observar que la madera de roble rebollo ha tenido mayor crecimiento en primavera, lo que puede indicar mayor cantidad de compuestos aromáticos según dice Nevares *et al.*, 2019.

En el gráfico 1 (e) se describe la frecuencia de la densidad de los radios medulares, que es el resultado de la división entre el número de radios medulares y la altura de la duela. La mayoría de los datos se concentran entre los 0,4 rad/mm y 0,6 rad/mm, encontrando en esta franja 28 de las muestras analizadas. Todas las muestras analizadas se encuentran entre los 0,22 rad/mm y los 0,85 rad/mm. La madera de *Quercus petraea* tiene una densidad de radios medulares que se sitúa entre los 0,18 rad/mm y los 0,61 rad/mm (Nevares *et al.*, 2019), lo que hace llegar a la conclusión de que esta madera de *Quercus pyrenaica* tiene mayor densidad de los radios que el roble francés.

En el gráfico 1 (f) encontramos la inclinación de los radios medulares con respecto a la horizontal. En este caso son 21 resultados los que se encuentran en los 40°, aunque también encontramos bastantes resultados entre los 9° y 20°, un total de 25 de ellos. Todas las muestras se encuentran entre 1° y 40°. La madera de roble francés tiene un ángulo de los radios que se sitúa entre los 0° y los 40,07° (Martínez-Martínez *et al.*, 2019), muy semejantes a los resultados obtenidos de *Quercus pyrenaica*.

A continuación, se va a presentar la variabilidad intraduela. Como se ha mencionado, se hicieron dos fotografías por probeta, pudiendo hacer de esta manera un análisis de variabilidad dentro de la misma probeta.

Del gráfico 2 al gráfico 7 encontramos en el eje de ordenadas el valor numérico, y en el de abscisas el número de duela analizada. Cada punto representa un resultado.

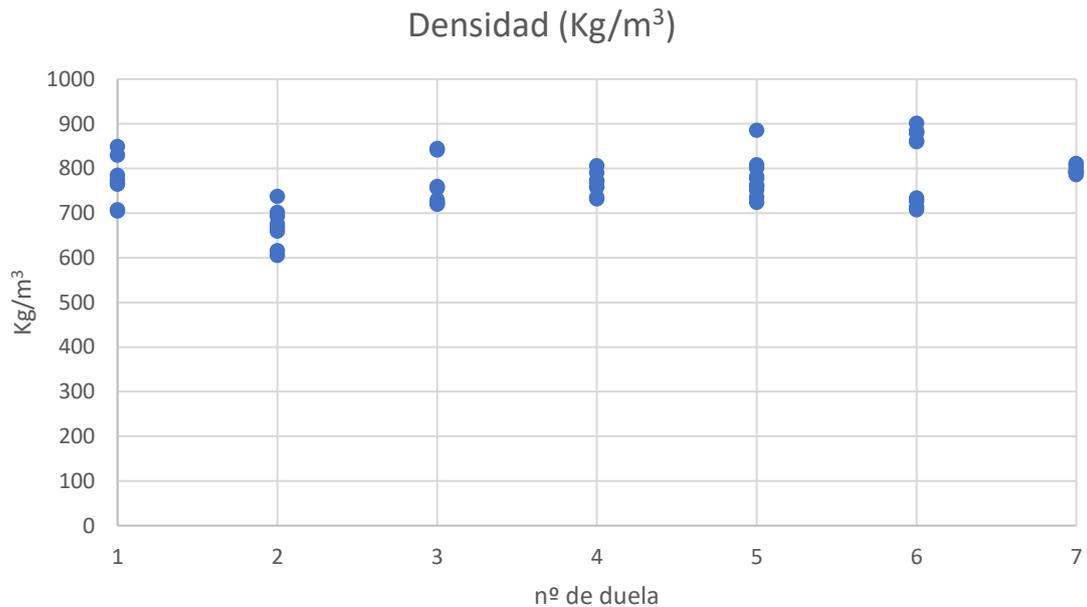


Gráfico 2: *variabilidad de la densidad intra e interduela de la madera Quercus pyrenaica*

En el gráfico 2 se muestra la densidad de todas las muestras de madera analizadas de *Quercus pyrenaica*. En general, se observa mucha homogeneidad en los resultados de los análisis realizados en cada duela.

El coeficiente de variación medio intraduela se sitúa en un 5,75%, teniendo el mínimo en 1,02% y el máximo en 10,09%. El coeficiente de variación interduela es de 6,05%. La variación de todos los resultados es de 8,13%. Con estos resultados, se pueden considerar unos datos muy homogéneos.

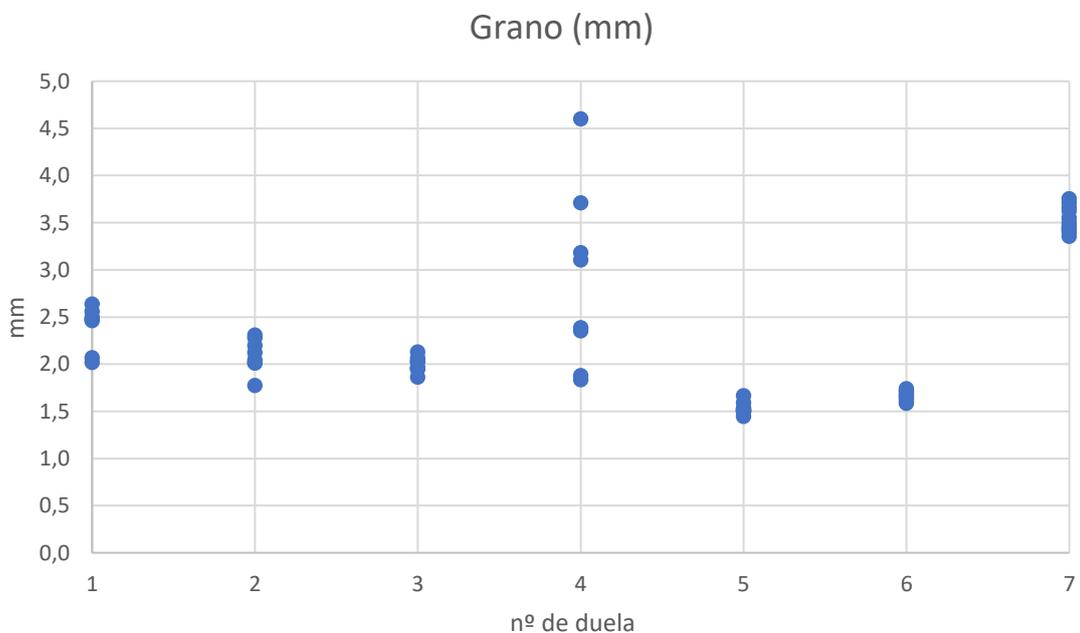


Gráfico 3: *variabilidad del grano intra e interduela de la madera Quercus pyrenaica.*

En el gráfico 3 se muestra la variabilidad del grano intraduela de la madera de rebollo. En esta ocasión sí que se puede observar algo más de heterogeneidad en la madera, aunque no excesiva.

Destaca el grano de la madera de las duelas 4 y 7. La primera de las dos cuenta con un coeficiente de variación intraduela de 33,19% y la duela 7, a pesar de tener un coeficiente de variación bajo, se desvía en la comparación interduela. La variabilidad intraduela tiene un promedio de 9,41% con un mínimo de 3,07% y un máximo de 33,19%. El coeficiente de variación interduela es de 30,65%. El coeficiente de variación de todos los resultados es de 33,76%. En este caso, el grano es un poco más heterogéneo que la densidad, aunque gráficamente sí que se puede observar cierta homogeneidad si se descarta la duela número 4.

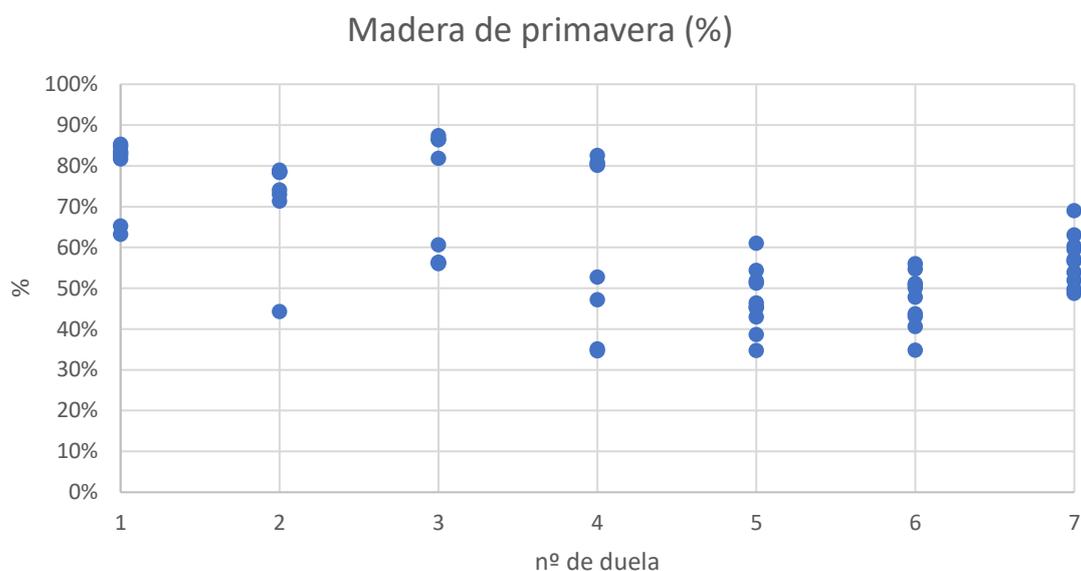


Gráfico 4: *variabilidad de la madera de primavera intra e interduela de Quercus pyrenaica.*

En el gráfico 4 se muestra la variabilidad de la madera de primavera en porcentaje. En esta ocasión, sí que encontramos mayor variabilidad en general, en especial en las duelas 1, 2, 3 y 4.

El coeficiente de variación medio intraduela es de 17,82% teniendo un mínimo de 10,77% y un máximo de 34,73%. El coeficiente de variación interduela es de 20,13%. La variación de todas las maderas es de 26,28%. Estos números se consideran un poco más elevados que en los parámetros anteriores, pero todavía entran en un rango aceptable.

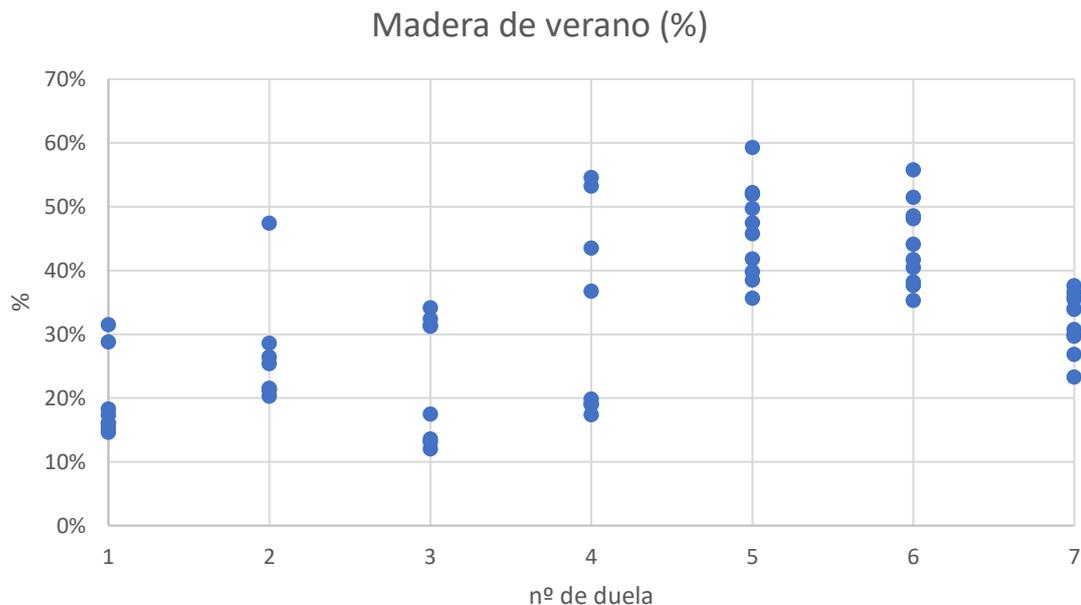


Gráfico 5: *variabilidad de la madera de verano intra e interduela de Quercus pyrenaica.*

En el gráfico 5 se puede ver la variabilidad de la madera de verano de rebollo. Nuevamente se puede observar más homogeneidad en las duelas que van de la número 1 a la número 4 y un poco más de homogeneidad en las otras 3.

El coeficiente de variación medio intraduela de la madera es de 28,97%, teniendo su variación más pequeña en 13,48% y la más grande en 48,75%. La variación del promedio interduela es de 31,34% y el coeficiente de variación de todos los resultados es de 38,17%. En este caso sí que se puede hablar de mayor heterogeneidad, ya que en alguna ocasión el coeficiente de variación supera el 30%.

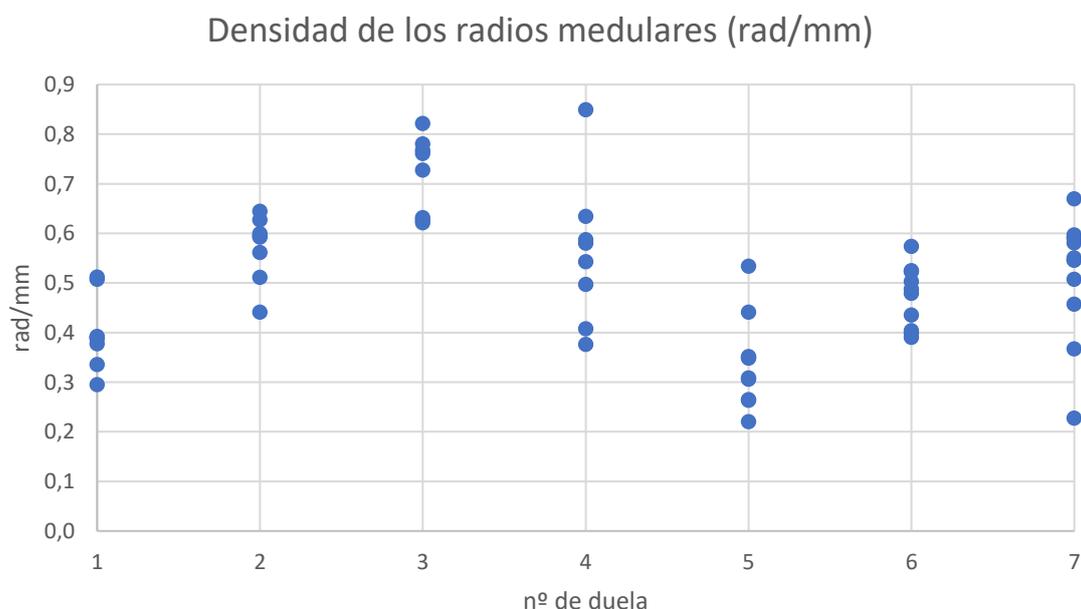


Gráfico 6: *variabilidad de la densidad de los radios medulares intra e interduela de la madera Quercus pyrenaica.*

El gráfico 6 muestra la densidad de los radios medulares de *Quercus pyrenaica*. Esta medida es el resultado de dividir el número de radios medulares entre la altura del perfil analizado.

El coeficiente de variación medio intraduela es de 18,77% teniendo un mínimo de 9,25% y un máximo de 27,13%. El análisis interduela muestra una variación de 24,25%. El coeficiente de variación de todas las muestras es de 29,80%. En esta ocasión se podría hablar de mayor homogeneidad en comparación con los datos de la madera de primavera y la de verano.

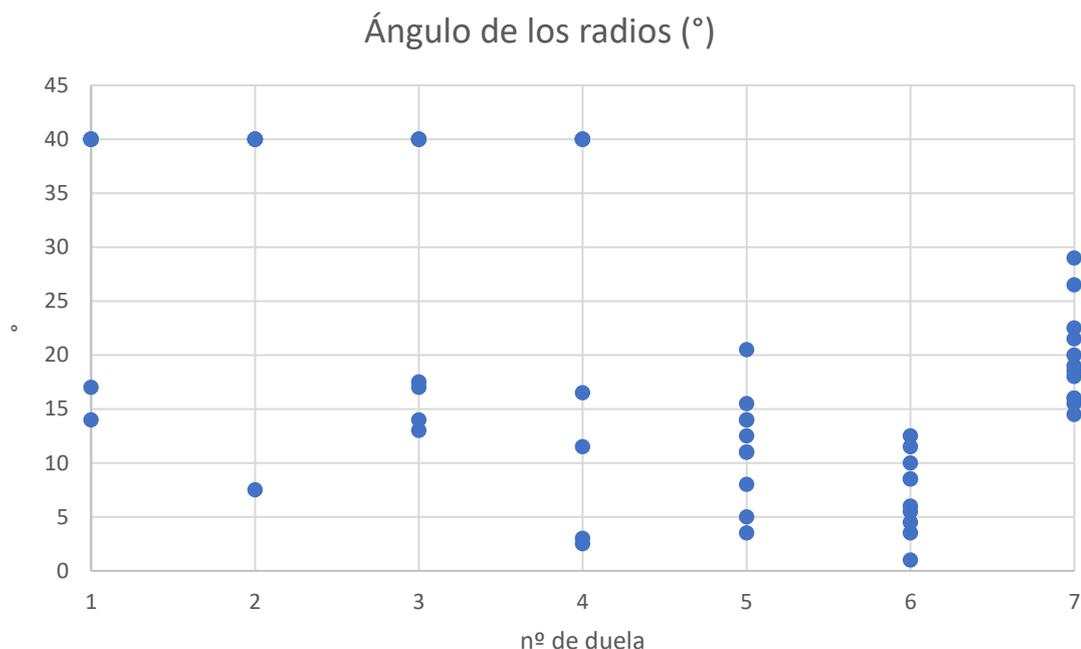


Gráfico 7: variabilidad del ángulo de los radios medulares intra e interduela de la madera *Quercus pyrenaica*.

El gráfico 7 muestra la variabilidad del ángulo que tienen los radios medulares con respecto a la horizontal. Por lo general, se puede apreciar bastante dispersión en los datos, aunque las duelas 1, 2 y 3 cuentan con una mayor homogeneidad.

Los resultados intraduela muestran que hay una variabilidad media de 43,38% con un coeficiente de variación mínimo de 22,68% y máximo de 72,28%. En lo relacionado a los resultados interduela, el coeficiente de variación de las duelas es de 47,33%. La variación de todos los análisis realizados es de 63,53%. En esta ocasión hay mucha heterogeneidad en todas las muestras, ninguno de los resultados ha mostrado un coeficiente de variación inferior al 30%.

5.2. Tasa de transferencia de oxígeno.

Resultados de la madera tostada.

A continuación, se va a describir el resultado de la tasa de transferencia de oxígeno de la madera de *Quercus pyrenaica* que ha sido tostada. Los resultados se muestran en la tabla 2.

	<i>Madera seca (hPa·h)</i>	<i>Madera humectada(hPa·h)</i>
PYT1A	0,2069	0,0081
PYT1B	0,1255	0,0043
PYT1C	0,1283	0,0293
PYT1D	0,0122	0,0040
PYT2A	0,2128	0,0027
PYT2B	0,4281	0,0042
PYT2C	0,1087	0,0051
PYT3A	0,2472	0,0151
PYT3B	0,1299	0,0056
PYT3D	0,2528	0,0050

Tabla 2: resultados de TTO de la madera tostada de *Quercus pyrenaica* en hectopascales por hora.

Los resultados que muestran la tabla 2 son en los que la madera se ha comportado de la manera esperada, descartándose las muestras consideradas *outliers* debido a que el análisis devolvía resultados erróneos.

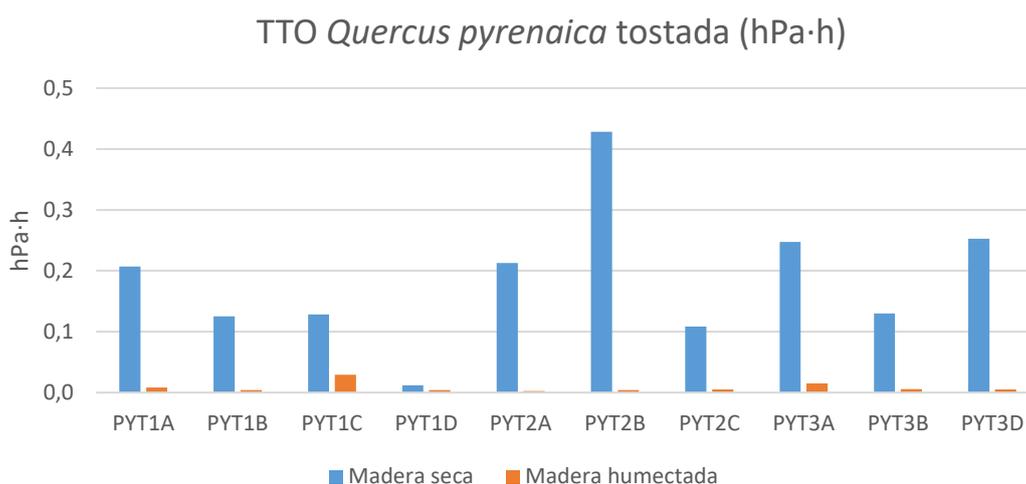


Gráfico 8: TTO de la madera tostada de *Quercus pyrenaica* en hectopascales por hora.

En el gráfico 8 se muestra el resultado de la tasa de transferencia de oxígeno de la madera seca (en azul) y el resultado de la madera después de estar en contacto con vino modelo durante una semana (naranja). Se aprecia una gran reducción de la tasa una vez pasada esa semana de estar en contacto con el vino modelo.

La desviación típica de los resultados en seco de la madera tostada es de 60,85% y la de la misma madera humectada una semana es de 32,90%. Se puede observar de esta manera una reducción en la variación de la madera una vez aumenta la humedad de esta.

Resultados de la madera sin tostar.

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos de la tasa de transferencia de oxígeno de la madera de *Quercus pyrenaica* que no ha sido tostada.

	Madera seca (hPa·h)	Madera humectada (hPa·h)
PYN1A	0,0731	0,0030
PYN1B	0,1017	0,0035
PYN1C	0,0754	0,0027
PYN1E	0,2412	0,0060
PYN2A	0,0107	0,0045
PYN2C	0,0535	0,0023
PYN2D	0,0100	0,0037
PYN3A	0,1231	0,0070
PYN3B	0,0268	0,0064
PYN3C	0,0253	0,0055
PYN3D	0,0181	0,0045
PYN3E	0,1136	0,0238
PYN3F	0,0833	0,0068

Tabla 3: resultados de la TTO de la madera sin tostar de *Quercus pyrenaica* en hectopascales por hora.

De la misma manera que con la madera tostada, se han descartado los datos que pudieran ser considerados *outliers* debido a que pueden dar lugar a resultados no concluyentes.

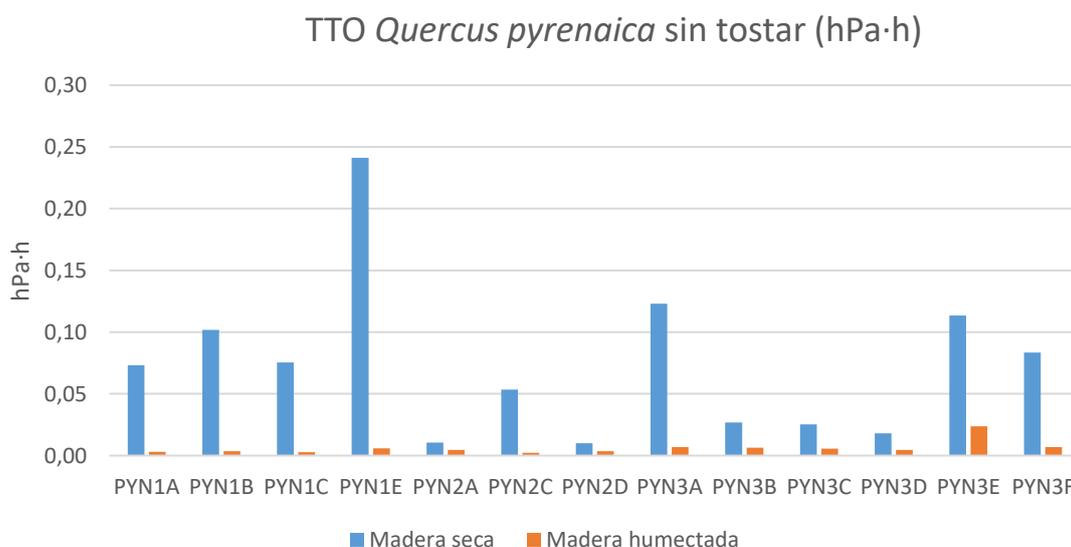


Gráfico 9: TTO de la madera sin tostar de *Quercus pyrenaica* en hectopascales por hora.

El gráfico 9 muestra los resultados de tasa de transferencia de oxígeno de la madera de rebollo sin tostar. En este caso, observamos mayor tasa de variación. La madera que no ha sido humectada presenta una variación de 86,95%, que después de ser humectada presentó una variación de 90,07%. En este caso no se cumple que el coeficiente de variación disminuye con la humectación.

Si comparamos los resultados obtenidos, tanto de la madera seca con la madera humectada, se puede confirmar lo que se ha planteado en algún otro estudio: la madera humedecida reduce la difusión del oxígeno y la tasa de transferencia de oxígeno (del Álamo-Sanza *et al.*, 2014).

La madera sin tostar de *Quercus petraea* tras una semana de humectación tiene una tasa de transferencia de oxígeno de 0,2329 mg/L-día (Nevares *et al.*, 2015). Las muestras de *Quercus pyrenaica* tras una semana de humectación tienen una tasa de transferencia de oxígeno de 0,0168 mg/L-día, mostrando así una TTO menor que la de roble francés.

Efecto del tostado sobre la TTO.

Una vez obtenidos los datos de la tasa de transferencia de oxígeno de la madera tostada y de la madera que no ha sido tostada, se va a estudiar el efecto del tostado en estos resultados mediante un análisis ANOVA, teniendo en cuenta que las maderas estudiadas no son las mismas, o sea, que no se puede emitir una repetición de los resultados debido a que cada probeta se comporta de una manera diferente. Para estudiar el efecto del tostado sobre la transferencia de oxígeno, también se descartaron los *outliers* que se descartaron en el anterior punto.

Para conocer con precisión las comparaciones, mediante el programa Statgraphics Centurion XVIII, se obtuvieron los p-valores de las diferentes análisis de varianza y un gráfico de medias que ayuda a analizar de manera visual la relación entre las variables a estudiar.

Para el p-valor, se considerará que un resultado es estadísticamente significativo cuando el valor esté por debajo de 0,05. Gráficamente, se considerará que los resultados son estadísticamente significativos cuando las medias no estén muy juntas en el eje de ordenadas.

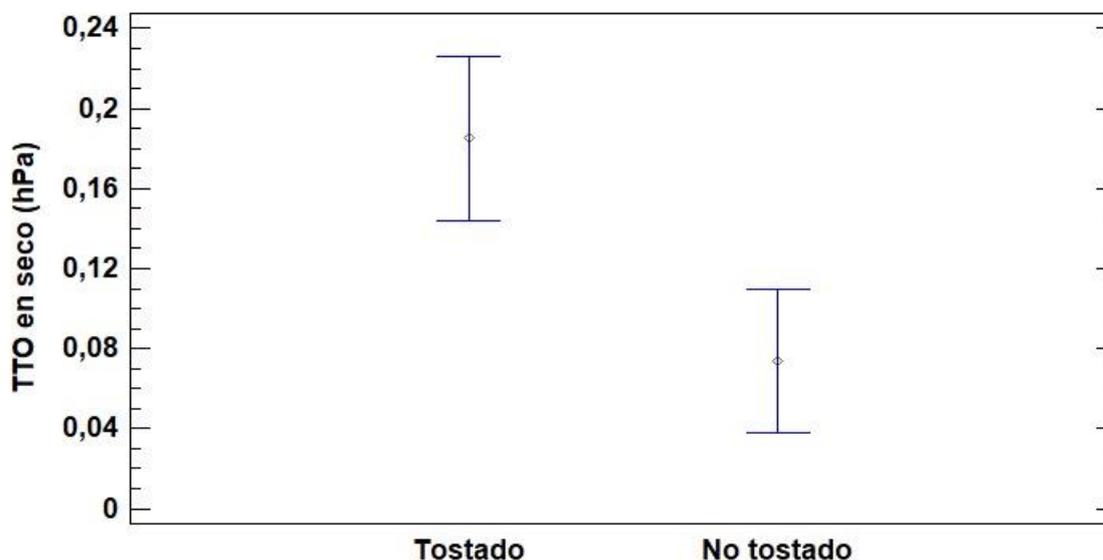


Gráfico 10: medias de la TTO de madera seca de *Quercus pyrenaica* en función de su tostado.

En el gráfico 10 observamos las medias de la tasa de transferencia de oxígeno relacionado con su tostado. Como se ha explicado anteriormente, si las medias no coinciden en el eje de ordenadas, es que los datos pueden estar estadísticamente diferenciados, como así nos confirma el p-valor, que tiene un valor de 0,0066. Tanto el gráfico de medias como el p-valor, nos confirman que el tostado, con un nivel de 5% de significación, tiene influencia sobre la tasa de transferencia de oxígeno.

En este caso, lo que ocurre después del tostado es que la TTO aumenta, tal y como estudiaron Nevares *et al.*, 2015, que llegaron a la conclusión que la tasa de transferencia

de oxígeno podría llegar a aumentar hasta 3 veces después del proceso de domado y de tostado.

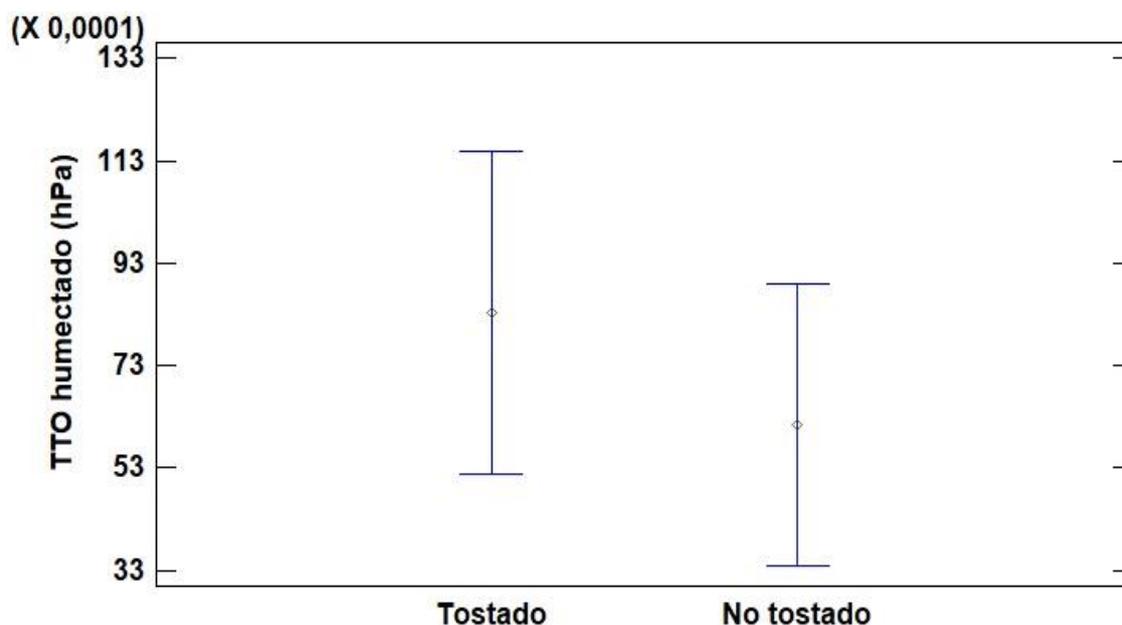


Gráfico 11: medias de la TTO de madera humectada de *Quercus pyrenaica* en función de su tostado.

En el gráfico 11 encontramos el gráfico de medias de la tasa de transferencia de oxígeno relacionado con su tostado en la madera de *Quercus pyrenaica*. En esta ocasión, gráficamente se puede observar que las medias están más juntas en el eje de ordenadas, así que visualmente se puede decir que en esta ocasión no existe tanta influencia del tostado sobre la TTO.

El p-valor en esta ocasión es de 0,447, lo que nos confirma que en esta ocasión no existe tanta relación entre el tostado y la tasa de transferencia de oxígeno en la madera de rebollo.

Efecto de la humectación sobre la TTO.

Dado que se ha observado que la TTO disminuye humectando la madera con el vino modelo, se va a estudiar de qué manera. En este caso, se va a relacionar el peso ganado de las probetas en gramos con la pérdida de la tasa de transferencia de oxígeno.

Para intentar establecer esta relación, se ha hecho una regresión lineal, de tal manera que si existe una relación directa entre el aumento de peso de las probetas y la pérdida de la tasa de transferencia de oxígeno indicará de qué manera se relacionan, devolviendo el estudio estadístico un p-valor que en caso de que supere el 0,05 no se considerará que haya una relación directa entre estas dos variables.

El análisis estadístico ha devuelto un p-valor de 0,808. Este valor es muy elevado para considerar que haya una relación entre las dos variables mencionadas anteriormente.

Como ya se ha mencionado anteriormente y como define el estudio de del Álamo-Sanza *et al.*, 2014, sí que existe una relación entre la pérdida de TTO y la impregnación de la madera, pero en esta ocasión no se puede confirmar que la relación entre la impregnación de la madera y la pérdida de la tasa de transferencia de oxígeno sea una relación lineal.

5.3. Relación TTO-anatomía de la madera.

Una vez obtenidos los resultados de las propiedades anatómicas de la madera de *Quercus pyrenaica* y obtenidos los resultados de su tasa de transferencia de oxígeno, se va a estudiar la relación que puedan guardar estos dos parámetros entre sí.

Para relacionar la anatomía de la madera con la TTO se ha hecho mediante un análisis de correlaciones. Se relacionaron de manera individual la anatomía con la TTO en seco, ya que una vez humectada la madera durante una semana la anatomía de esta puede variar.

Igual que con el resto de los análisis estadísticos, se va a considerar un resultado estadísticamente significativo cuando su p-valor se encuentre por debajo de 0,05. En la tabla 4 se muestran los p-valores de la correlación entre la anatomía de la madera con la tasa de transferencia de oxígeno.

	<i>p-valor TTO en seco</i>
<i>Grano</i>	0,26
<i>Densidad</i>	0,01
<i>Madera de primavera</i>	0,02
<i>Madera de verano</i>	0,07
<i>Densidad de los radios medulares</i>	0,20
<i>Ángulo de los radios medulares</i>	0,03

Tabla 4: *p-valores de la TTO con sus propiedades anatómicas.*

En la tabla 4 se muestra el p-valor de cada propiedad anatómica con la tasa de transferencia de oxígeno de la madera de rebollo. Los resultados que se pueden considerar estadísticamente significativos son la densidad, la madera de primavera y el ángulo de los radios medulares.

Otros estudios revelan que sí que hay propiedades anatómicas que influyen de manera más directa sobre la tasa de transferencia de oxígeno, en especial la madera de primavera y la madera de verano y la manera en la que influyen en el grano de la madera, aunque estas conclusiones no eran suficientes para explicar el comportamiento de la TTO y que se necesitan estudiar más parámetros para poder hacer una predicción en la TTO (Nevares *et al.*, 2019). Esto podría explicar la correlación que existe con la madera de primavera y la tasa de transferencia de oxígeno.

Existe también una correlación muy fuerte entre la densidad y la TTO y el ángulo de los radios medulares y la TTO. Además, existe una correlación muy fuerte entre estos dos valores entre sí (p-valor 0,01) y también una fuerte correlación entre la densidad y la madera de primavera (p-valor 0,03) y también entre el ángulo de los radios medulares y la madera de primavera (p-valor 0,00). Todos los parámetros que están relacionados con la tasa de transferencia de oxígeno también están relacionados entre sí. De esta manera se podría confirmar lo estudiado por Nevares *et al.*, 2019 que no se puede explicar la tasa de transferencia de oxígeno con un solo parámetro o que no se puede hacer una predicción a través de las propiedades anatómicas, si no que son muchas variables las que influyen en la TTO.

6. Conclusiones.

Los resultados obtenidos de la anatomía de la madera de *Quercus pyrenaica* Willd. han mostrado que el grano se sitúa entre la madera de roble francés *Quercus petraea* Liebl y el roble americano *Quercus alba* L., con un tamaño de grano entre los 1,45 mm y 4,6 mm. La mayoría de los datos se concentraban en la franja denominada como grano fino.

En lo que respecta a la densidad, los valores de esta madera de rebollo se sitúan en los más elevados con respecto a los robles tradicionales empleados en enología, situándose entre los 605,80 Kg/m³ y 901,36 Kg/m³.

En lo que respecta a la madera de primavera y la madera de verano, la primera de ellas se encontraba en una proporción entre 34,67% y 87,45% y la madera de verano resultó una proporción entre 12,04% y 59,31%, concluyendo de esta manera que en ese caso la proporción de madera de primavera es más elevada. Se encontró en mayor proporción que la madera de *Quercus petraea* comparada en la bibliografía.

La densidad de los radios medulares se encontraba entre 0,18 rad/mm y 0,61 rad/mm, siendo la madera que contaba con mayor densidad de los radios medulares en comparación con la madera de roble francés de la bibliografía. La inclinación de los radios medulares se encontraba entre los 0° y los 40°, igual que en el caso de la madera comparada con los resultados encontrados de otras maderas.

En lo que se refiere a la heterogeneidad intraduela de esta madera, por lo general los resultados no se mostraron muy heterogéneos. Los datos anatómicos que presentaron mayor heterogeneidad fueron la madera de verano y la inclinación de los radios. El análisis interduela tampoco mostró demasiada heterogeneidad, aunque sí que mostró mayor variación en los dos parámetros anteriormente mencionados.

En lo que respecta a la tasa de transferencia de oxígeno de *Quercus pyrenaica*, la madera tostada seca varía entre 0,2412 hPa·h y 0,0181 hPa·h y humectada varía entre 0,0293 hPa·h y 0,0027 hPa·h. La TTO de las preduelas se encuentra entre 0,2412 hPa·h y 0,0181 hPa·h y una vez humectada varía entre 0,0238 hPa·h y 0,0023 hPa·h.. Esta madera tiene una TTO media después de humectar de 0,0168 mg/L·día, siendo mucho menor que la de roble francés, que en las mismas condiciones tiene una TTO de 0,2329 mg/L·día.

Se ha podido confirmar que la tasa de transferencia de oxígeno aumenta después del proceso de tostado, tal y como han determinado otros autores. Por otro lado, la madera humectada 7 días ha disminuido su tasa de transferencia de oxígeno, pero no se ha podido establecer una relación clara entre la humectación de la madera y la pérdida de la TTO.

Por último, la tasa de transferencia de oxígeno ha mostrado cierta relación con la densidad, la madera de primavera y el ángulo de los radios medulares. Sin embargo, no se puede establecer una relación directa entre estos parámetros de forma individual, si no que son varias las propiedades anatómicas las que participa en la influencia de la tasa de transferencia de oxígeno.

La madera de *Quercus pyrenaica* ha sido ya estudiada en varias ocasiones, pero esta ocasión es de la primera en la que se ha caracterizado sus propiedades anatómicas y su tasa de transferencia de oxígeno. Anatómicamente tiene unas propiedades que la hacen apta para el envejecimiento de vinos y que puede ser una alternativa interesante a las maderas tradicionales empleadas en el campo de la enología. Su tasa de transferencia de oxígeno también la hacen apta para las crianzas de vinos.

7. Agradecimientos.

Merecen una especial mención mis padres, su confianza y su apoyo. Gracias a ellos me he mantenido perseverante en los momentos más complicados. Una mención más a mi padre, por transmitirme la mejor inquietud enológica que un profesional puede transmitir a un alumno.

8. Bibliografía.

del Álamo-Sanza, M., Cárcel, L. M. and Nevares, I. (2017) 'Characterization of the oxygen transmission rate of oak wood species used in cooperage', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(3), pp. 648–655. doi: 10.1021/acs.jafc.6b05188.

del Álamo-Sanza, M. and Nevares, I. (2018) 'Oak wine barrel as an active vessel: A critical review of past and current knowledge', *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Taylor & Francis, 58(16), pp. 2711–2726. doi: 10.1080/10408398.2017.1330250.

del Álamo-Sanza, M. and Nevares, I. (2014) 'Recent advances in the evaluation of the oxygen transfer rate in oak barrels', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(35), pp. 8892–8899. doi: 10.1021/jf502333d.

del Álamo-Sanza, M., Nevares, I. and Gallego, I. (2010) 'Micro-oxygenation strategy depends on origin and size of oak chips or staves during accelerated red wine aging', *Analytica Chimica Acta*, 660(1–2), pp. 92–101. doi: 10.1016/j.aca.2009.11.044.

Broto Cartagena, M., Lizarralde Torre, I., Ezquerro Boticario, F., Sevilla Martínez, F. and Torre Antón, M. (2009) 'Selvicultura del rebollo para obtención de productos de alto valor añadido. Estrategias silvícolas y técnicas innovadoras en Castilla y León.', in S.E.C.F. and León, J. de C. y (eds) *5º congreso forestal español*. Ávila, p. 13.

Cano-López, M., López-Roca, J., Pardo-Minguez, F. and Gómez Plaza, E. (2010) 'Oak barrel maturation vs. micro-oxygenation: Effect on the formation of anthocyanin-derived pigments and wine colour', *Food Chemistry*. Elsevier Ltd, 119(1), pp. 191–195. doi: 10.1016/j.foodchem.2009.06.018.

Díaz-Maroto, I. J. and Tahir, S. (2018) 'Testing of wood physical properties in oak species (*Quercus robur* L., *Q. Petraea* (Matts) Liebl. And *Q. Pyrenaica* Willd.) for cooperage. Part II: Wood grain', *Wood Research*, 63(6), pp. 959–969.

Dumitriu, G. D., Teodosiu, C., Gabur, I., Cotea, V., Peinado, R.A. and López de Lerma, N. (2019) 'Evaluation of aroma compounds in the process of wine ageing with oak chips', *Foods*, 8(12), pp. 1–19. doi: 10.3390/foods8120662.

Durner, D., Nickolaus, P., Weber, F., Trieu, H.L. and Fischer, U. (2015) 'Evolution of anthocyanin-derived compounds during micro-oxygenation of red wines with different anthocyanin-flavanol ratios', *ACS Symposium Series*, 1203, pp. 253–274. doi: 10.1021/bk-2015-1203.ch016.

Fernández De Simón, B., Muiño, I. and Cadahía, E. (2010) 'Characterization of volatile constituents in commercial oak wood chips', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(17), pp. 9587–9596. doi: 10.1021/jf101301a.

Gallego, L., del Álamo-Sanza, M. and Nevares, I. (2013) *Estudio del potencial enológico de los productos de madera de rebollo (*Quercus pyrenaica* Willd.) autóctono de Castilla y León para la producción de vinos de calidad*. Universidad de Valladolid.

García-Estévez, I., Alcalde-Eon, C., Martínez-Gil, A., Rivas-Gonzalo, J.C., Escribano Bailón, M.T., Nevares, I. and del Álamo-Sanza, M. (2017) 'An Approach to the Study of the Interactions between Ellagitannins and Oxygen during Oak Wood Aging', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(31), pp. 6369–6378. doi: 10.1021/acs.jafc.7b02080.

Garrido-Bañuelos, G., Buica, A., de Villiers, A., du Toit, W.J. (2019) 'Impact of time, oxygen and different anthocyanin to tannin ratios on the precipitate and extract

composition using liquid chromatography-high resolution mass spectrometry', *South African Journal of Enology and Viticulture*, 40(1). doi: 10.21548/40-1-3249.

Jordão, A. M., Ricardo-Da-Silva, J. M. and Laureano, O. (2007) 'Ellagitannins from Portuguese oak wood (*Quercus pyrenaica* Willd.) used in cooperage: Influence of geographical origin, coarseness of the grain and toasting level', *Holzforschung*, 61(2), pp. 155–160. doi: 10.1515/HF.2007.028.

Martínez-Gil, A., del Álamo-Sanza, M., Sánchez-Gómez, R. and Nevares, I. (2020) 'Alternative woods in enology: Characterization of tannin and low molecular weight phenol compounds with respect to traditional oak woods. A review', *Molecules*, 25(6). doi: 10.3390/molecules25061474.

Martínez-Martínez, V., del Álamo-Sanza, M., Menéndez-Miguélez, M. and Nevares, I. (2018) 'Method to estimate the medullar rays angle in pieces of wood based on tree-ring structure: application to planks of *Quercus petraea*', *Wood Science and Technology*, 52(2), pp. 519–539. doi: 10.1007/s00226-017-0979-5.

Martínez-Martínez, V., del Álamo-Sanza, M. and Nevares, I. (2019) 'Application of image analysis and artificial neural networks to the prediction in-line of OTR in oak wood planks for cooperage', *Materials and Design*, 181. doi: 10.1016/j.matdes.2019.107979.

Nevares, I., del Álamo-Sanza, M., Martínez-Martínez, V., Menéndez-Miguélez, M., Van Den Bulcke, J. and Van Acker, J. (2019) 'Influence of *Quercus petraea* Liebl. wood structure on the permeation of oxygen through wine barrel staves', *Holzforschung*, 73(9), pp. 859–870. doi: 10.1515/hf-2018-0299.

Nevares, I. and del Álamo-Sanza, M. (2015) 'Oak stave oxygen permeation: A new tool to make barrels with different wine oxygenation potentials', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(4), pp. 1268–1275. doi: 10.1021/jf505360r.

Nevares, I. and del Álamo-Sanza, M. (2008) 'Measurement of dissolved oxygen during red wines tank aging with chips and micro-oxygenation', *Analytica Chimica Acta*, 621(1), pp. 68–78. doi: 10.1016/j.aca.2007.11.042.

Sánchez-Gómez, R., del Álamo-Sanza, M., Martínez-Martínez, V. and Nevares, I. (2020) 'Study of the role of oxygen in the evolution of red wine colour under different ageing conditions in barrels and bottles', *Food Chemistry*. Elsevier Ltd, 328, p. 127040. doi: 10.1016/j.foodchem.2020.127040.

De Sirón, B. F., Esteruelas, E., Muñoz, A.M., Cadahida and Sanz, M. (2009) 'Volatile compounds in acacia, chestnut, cherry, ash, and oak woods, with a view to their use in cooperage', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(8), pp. 3217–3227. doi: 10.1021/jf803463h.

Tarko, T., Duda-Chodak, A., Sroka, P. and Siuta, M. (2020) 'The Impact of Oxygen at Various Stages of Vinification on the Chemical Composition and the Antioxidant and Sensory Properties of White and Red Wines', *International Journal of Food Science*, 2020. doi: 10.1155/2020/7902974.

Vivas, N. (1995) 'The notion of grain in cooperage', *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, 1:17, p. 32.