

# **A utilização de cubos de madeira não tostada de diferentes espécies (Carvalho, Castanheiro e Acácia): Potencial impacto nas características de um vinho tinto**

**João Carlos Almada Pestana**

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia de Viticultura e Enologia**

Orientador: Professor Jorge M. Ricardo da Silva

Orientador: Professor António M. Jordão

**Júri:**

Presidente: Doutora Sofia Cristina Gomes Catarino, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Vogais: Doutor António Manuel Santos Tomás Jordão, Professor Coordenador da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Viseu, orientador

Doutora Alice Maria Correia Vilela, Professora Auxiliar da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Lisboa, 2023

## **Agradecimentos**

Ao completar esta fase da minha vida académica, gostaria de agradecer a todos os que apoiaram e deram o seu incentivo para que fosse possível concluir este trabalho.

Ao Professor Jorge Ricardo da Silva e ao Professor António Jordão por todo o apoio, aconselhamento, e dedicação e por me terem orientado ao longo deste trabalho.

Ao I.S.A. pela contribuição na minha formação académica.

À Joana Soares e à Joana Sales que estiveram sempre presentes e disponíveis durante todo o trabalho prático no laboratório.

À minha prima Carolina pelas suas palavras sábias que tantas vezes me ajudaram a superar obstáculos.

Ao meu amigo Gil pelo tempo dedicado sempre que necessitava da sua ajuda.

Aos meus amigos, obrigado por me ouvirem, me oferecerem conselhos e apoiarem-me durante todo este processo.

Por último, mas não menos importante, quero agradecer e dedicar este trabalho aos meus pais, por terem feito da minha vida o seu maior investimento, por todo o apoio e amor que me dedicaram sempre. Esta conquista, como todas as outras, é vossa também.

## Resumo

Nos últimos anos, vários estudos têm sido realizados onde é referido a influência da utilização de madeiras na composição fenólica e, no perfil sensorial dos vinhos tintos. No entanto, o conhecimento sobre a aptidão da utilização de madeiras não tostadas é um tema em que ainda existem poucos trabalhos científicos apresentados. Este facto, é ainda mais notório quando se considera a utilização de madeiras que não a de carvalho como seja as de castanheiro e de acácia. Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a evolução da composição fenólica e das propriedades sensoriais de um vinho tinto em contacto com cubos de madeiras não tostadas de carvalho português (*Quercus pyrenaica* Willd), carvalho húngaro (*Quercus petraea*), castanheiro (*Castanea sativa*) e acácia (*Robinia pseudoacacia*), através de 2 ensaios com duração de 20 e 40 dias. Em paralelo foram elaboradas soluções hidroalcoólicas como meio de extração simulando uma amostra de vinho com o objetivo de efetuar uma breve caracterização fenólica das madeiras utilizadas.

Procedeu-se à avaliação da composição química (fenóis totais, flavonóides e não flavonóides, poder tanante, proantocianidinas, intensidade da cor, tonalidade, pigmentos totais e poliméricos, índice de polimerização dos pigmentos, co-pigmentação, grau de ionização das antocianinas, antocianinas totais e coradas). Realizou-se ainda uma análise sensorial dos vinhos.

Os resultados mostram algumas diferenças estatisticamente significativas na maioria dos parâmetros estudados, sobretudo nos vinhos tintos conservados em contacto com as madeiras, no tempo de conservação de 40 dias, ou seja, há uma influência nas características de um vinho tinto aquando da utilização das diferentes espécies botânicas estudadas. Em particular, os cubos de madeira não tostados de castanheiro e carvalho português sugerem um impacto significativo na componente fenólica do vinho tinto durante o curto período de estágio a que este foi sujeito.

Na análise sensorial, duas situações distintas podem ser observadas: uma ligeira preferência inicial para o vinho que esteve em contacto com os cubos de madeira de carvalho húngaro bem como, o vinho de controlo (sem madeira) e, uma preferência denotada para o vinho que esteve em contacto com os cubos de madeira de castanheiro após os 40 dias de conservação.

**Palavras-chave:** Composição fenólica, cubos de madeira, não tostado, perfil sensorial, vinho tinto.

## Abstract

The aim of this study was to evaluate the evolution of the phenolic composition and sensory properties of a red wine in contact with cubes of non-toasted Portuguese oak (*Quercus pyrenaica* Willd), Hungarian oak (*Quercus petraea*), chestnut (*Castanea sativa*) and black locust (*Robinia pseudoacacia*), through 2 trials lasting 20 and 40 days. In parallel, hydroalcoholic solutions were prepared as a means of extraction simulating a sample of wine in order to make a brief phenolic characterization of the woods used, and, in this way, to make a global assessment of the phenolic composition of the woods used.

The chemical composition was evaluated (total phenols, flavonoids and non-flavonoids, tanning power, proanthocyanidins, color intensity, color hue, total and polymeric pigments, degree of polymerisation of Pigments, co-pigmentation, degree of ionization of anthocyanins, total and colored anthocyanins). A sensory analysis of the wines was also carried out.

The results show some statistically significant differences in most of the parameters studied, especially in red wines preserved in contact with wood, in the storage time of 40 days, which means that there is an influence on the characteristics of a red wine when using the different botanical species studied. Particularly, the non-toasted wooden cubes of chestnut and Portuguese oak suggest a significant impact on the phenolic component of red wine during the short aging period to which it was subjected to.

In the sensory analysis, two distinct situations can be observed: a slight initial preference for the wine that was in contact with the Hungarian oak wooden cubes as well as the control wine (without wood) and a denoted preference for the wine that was in contact with the chestnut wood cubes, after 40 days of conservation.

**Keywords:** Phenolic composition, wooden cubes, non-toasted, sensory profile, red wine.

# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>I</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>II</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>III</b>
<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>VI</b>
<b>Índice de Tabelas</b> .....	<b>IX</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b> .....	<b>XI</b>
<b>I. Revisão da Literatura</b> .....	<b>12</b>
1. Legislação sobre o uso de madeiras na Enologia .....	12
2. Aptidão da madeira para tanoaria .....	13
3. Composição química da madeira .....	15
3.1. Compostos macromoleculares .....	15
3.2. Compostos extraíveis.....	17
4. Fatores que influenciam as características da madeira.....	24
4.1. Espécie botânica e origem geográfica.....	24
4.2. Processo de secagem/maturação da madeira .....	29
4.3. Tratamento térmico .....	36
5. Caracterização da composição fenólica e características cromáticas dos vinhos tintos em contacto com a madeira.....	42
6. Caracterização do perfil sensorial dos vinhos tintos em contacto com a madeira	45
7. Utilização de produtos alternativos às barricas de madeira .....	47
<b>II. Objetivos do Trabalho</b> .....	<b>50</b>
<b>III. Materiais e Métodos</b> .....	<b>51</b>
1. Vinho utilizado.....	51
2. Soluções hidroalcoólicas .....	51
3. Amostras de madeira .....	51
4. Condições experimentais .....	52
5. Caracterização da composição fenólica e características cromáticas .....	54

6.	Análise sensorial .....	56
7.	Análise estatística .....	57
<b>IV.</b>	<b>Resultados e Discussão .....</b>	<b>58</b>
1.	Evolução dos parâmetros analisados .....	58
2.	Análise sensorial .....	72
<b>V.</b>	<b>Conclusões e Perspetivas futuras .....</b>	<b>75</b>
<b>VI.</b>	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>77</b>
<b>VII.</b>	<b>Anexos .....</b>	<b>97</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Exemplos ilustrativos de fragmentos de madeira, blocos de madeira (A) e aparas de madeira de várias dimensões (B, C, D). Adaptado de: Jordão et al., 2012.	13
<b>Figura 2.</b> Estrutura química parcial da celulose. Adaptado de: Rowell et al., 2013.....	16
<b>Figura 3.</b> Exemplo de uma estrutura química de uma xilana. Adaptado de: Ansell, 2015. .....	16
<b>Figura 4.</b> Estruturas químicas dos precursores de lenhina. (1) Álcool <i>p</i> -cumárico; (2) Álcool coniferílico; (3) Álcool sinapílico. Adaptado de: Rowell <i>et al.</i> , 2013. ....	17
<b>Figura 5.</b> Estruturas químicas de alguns derivados furânicos. (1) Furfural; (2) 5-hidroxiacetilfurfural; (3) 5-metilfurfural. Adaptado de: Martínez-Gil <i>et al.</i> , 2022. ....	19
<b>Figura 6.</b> Estrutura química base dos fenóis. Adaptado de: Waterhouse et al., 2016.	20
<b>Figura 7.</b> Estrutura química de alguns aldeídos fenólicos: (1) Vanilina; (2) Siringaldeído. Adaptado de: Martínez-Gil <i>et al.</i> , 2022.....	20
<b>Figura 8.</b> Estrutura química geral da $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona. Adaptado de: Martínez-Gil et al., 2022.....	21
<b>Figura 9.</b> Estrutura química do ácido gálico (1) e ácido elágico (2). Adaptado de: Amarowicz e Janiak, 2019. ....	22
<b>Figura 10.</b> Cubos de madeiras das diferentes espécies utilizadas durante o trabalho experimental. ....	52
<b>Figura 11.</b> Esquema resumido do procedimento experimental desenvolvido durante o trabalho referente às soluções hidroalcoólicas com os diferentes cubos de madeira utilizados.....	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
<b>Figura 12.</b> Esquema resumido do procedimento experimental desenvolvido durante o trabalho. CP*: Carvalho Português; CH*: Carvalho Húngaro; CT*: Castanheiro; AC*: Acácia.....	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
<b>Figura 13.</b> Evolução das concentrações registadas de fenóis totais, fenóis flavonóides e fenóis não flavonóides numa solução modelo após o processo de conservação (20 e 40 dias) em contacto com os diferentes fragmentos de madeira. Valores com letras	

diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey. .... 58

**Figura 14.** Evolução das concentrações registadas de fenóis totais, fenóis flavonóides, fenóis não flavonóides e pigmentos totais num vinho tinto após o processo de conservação (20 e 40 dias) em contacto com os diferentes fragmentos de madeira. Valores com letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey. .... 61

**Figura 15.** Evolução dos teores registados em pigmentos totais, pigmentos poliméricos e índice de polimerização dos pigmentos, num vinho tinto após o processo de conservação (20 e 40 dias) em contacto com os diferentes fragmentos de madeira. Valores com letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey. .... 63

**Figura 16.** Evolução dos teores registados em antocianinas totais, antocianinas coradas e grau de ionização das antocianinas, num vinho tinto após o processo de conservação (20 e 40 dias) em contacto com os diferentes fragmentos de madeira. Valores com letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey. .... 65

**Figura 17.** Evolução do teor registado do poder tanante, num vinho tinto após o processo de conservação (20 e 40 dias) em contacto com os diferentes fragmentos de madeira. Valores com letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey. .... 67

**Figura 18.** Evolução dos teores registados de proantocianidinas num vinho tinto após o processo de conservação (20 e 40 dias) em contacto com os diferentes fragmentos de madeira. Valores com letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey. .... 68

**Figura 19.** Evolução da intensidade da cor, tonalidade e co-pigmentação num vinho tinto após o processo de em contacto com os diferentes fragmentos de madeira. Valores com

letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey..... 69

**Figura 20.** Perfis sensoriais comparativos de um vinho tinto conservado após 20 dias em contacto com diferentes cubos de madeira. .... 72

**Figura 21.** Perfis sensoriais comparativos de um vinho tinto conservado após 40 dias em contacto com diferentes cubos de madeira. .... 73

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Limiares de adstringência e de amargo dos diferentes taninos elágicos. Adaptado de Glabasnia e Hofmann, 2006. ....	23
<b>Tabela 2.</b> Concentração média ( $\mu\text{g/g}$ de madeira) de alguns compostos fenólicos de baixo peso molecular quantificados em madeiras não tostadas de diferentes origens botânicas. Adaptado de Martinez-Gil et al., 2020. ....	32
<b>Tabela 3.</b> Concentração média ( $\mu\text{g/g}$ de madeira) de alguns compostos voláteis quantificados em madeiras não tostadas de diferentes origens botânicas. Adaptado de Martinez-Gil et al., 2022. ....	34
<b>Tabela 4.</b> Concentração média ( $\text{mg/g}$ de madeira) dos taninos elágicos quantificados em madeiras não tostadas de diferentes origens botânicas. Adaptado de Martinez-Gil et al., 2020. ....	35
<b>Tabela 5.</b> Alguns compostos voláteis ( $\mu\text{g/g}$ de madeira) quantificados em extratos de madeiras tostadas a diferentes temperaturas e de diferentes origens botânicas. Adaptado de Martinez-Gil et al., 2022. ....	40
<b>Tabela 6.</b> Concentração média ( $\text{mg/g}$ de madeira) dos taninos elágicos quantificados em extratos de madeiras tostadas a diferentes temperaturas e de diferentes origens botânicas. Adaptado de Martinez-Gil et al., 2020. ....	41
<b>Tabela 7.</b> Alguns compostos da madeira, seus descritores sensoriais e limiares de detecção olfativa (LDO). Adaptado de Jordão e Cosme, 2022. ....	46
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros analisados (a azul) às amostras de vinho e solução hidroalcoólica. ....	54
<b>Tabela 9.</b> Valores médios dos parâmetros CIELab de uma solução hidroalcoólica após o processo de conservação (20 e 40 dias) em contacto com os diferentes fragmentos de madeira. Valores com letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey. ....	59
<b>Tabela 10.</b> Valores médios dos parâmetros CIELab de um vinho tinto após o processo de conservação (20 e 40 dias) em contacto com os diferentes fragmentos de madeira,	

em relação à amostra de vinho tinto inicial. Valores com letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey. .... 71

## **Lista de Abreviaturas**

**OIV** – Organização Internacional da Vinha e do Vinho

**LDO** – Limiares de deteção olfativa

**A280** – Absorvância a 280nm

**A420** – Absorvância a 420nm

**A520** – Absorvância a 520nm

**A520SO<sub>2</sub>** – Absorvância a 520nm na presença de SO<sub>2</sub>

**A520HCl** – Absorvância a 520nm na presença de HCl

**AM** – Amostra de vinho tinto sem madeira (controlo)

**CP** – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho português

**CH** – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho húngaro

**AC** – Amostra de vinho tinto com madeira de acácia

**CT** – Amostra de vinho tinto com madeira de castanheiro

**SCP** – Solução modelo com madeira de carvalho português

**SCH** – Solução modelo com madeira de carvalho húngaro

**SAC** – Solução modelo com madeira de acácia

**SCT** – Solução modelo com madeira de castanheiro

**u.a.** – unidades de absorvância

## I. Revisão da Literatura

### 1. Legislação sobre o uso de madeiras na Enologia

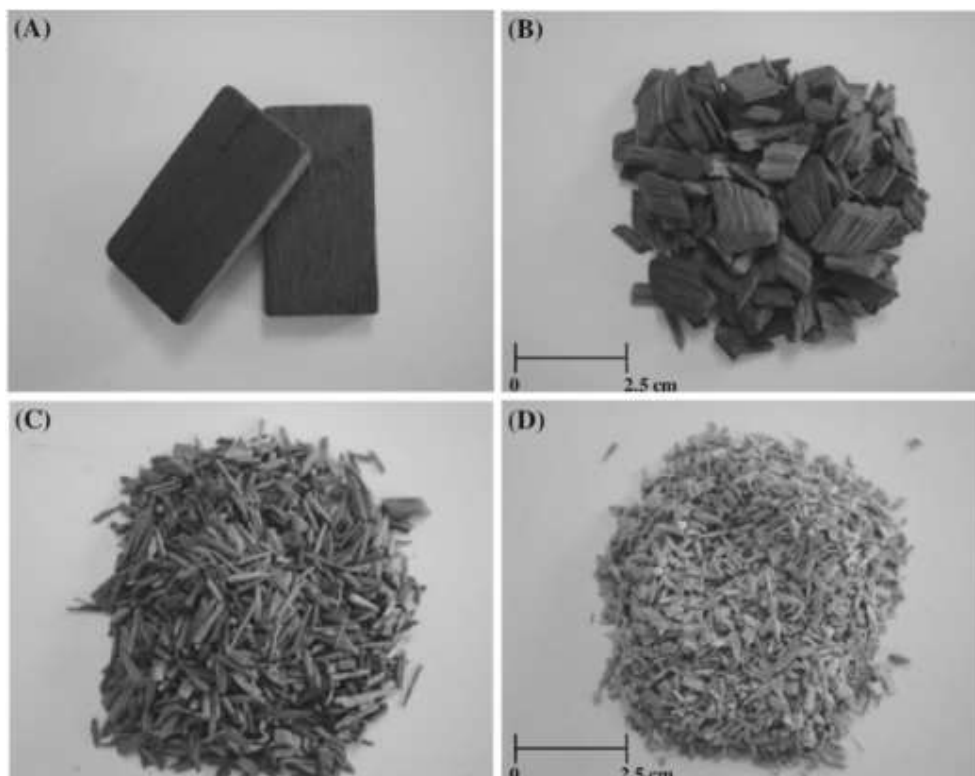
A utilização de recipientes de madeira na produção de vinho está regulamentada pelo Código Internacional de Práticas Enológicas, documento de referência internacional, apresentado pela Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV), edição 2022. Assim, os recipientes de madeira podem ser utilizados para fermentação de mosto, mosto em fermentação e envelhecimento de vinho. É recomendado ainda que os recipientes não tenham um volume superior a 600L. A rastreabilidade do recipiente de madeira deve ser assegurada no mínimo com a gravação da data de fabrico da mesma (Canas e Caldeira, 2015).

A legislação estipulada pelo OIV (Resolução OENO 4/2005), permite que o carvalho e o castanheiro sejam as únicas espécies botânicas permitidas para a produção de recipientes de madeira e que o seu grau de tosta pode variar desde o não tostado, até ao tostado com alta temperatura, sem, no entanto, ocorrer a carbonização da madeira.

Nas últimas décadas, novas abordagens têm sido desenvolvidas para encontrar produtos alternativos ao envelhecimento de vinhos em barricas, com a finalidade de reduzir o tempo de maturação, ter produtos economicamente mais acessíveis e fatores ambientais associados nomeadamente à exploração de madeira (Petrozziello *et al.*, 2020; Carpena *et al.*, 2020). Assim, materiais como pedaços de madeira (aduelas, aparas, cubos, por exemplo) têm sido utilizados.

Legalmente, os produtos alternativos como os pedaços de madeira (aduelas, aparas, cubos, por exemplo) (Figura 1) apenas se começaram a utilizar em 2006 com a introdução do regulamento europeu CEE n.º 1507/2006, e mais recentemente modificado pelo Regulamento CEE N° 2019/934. As dimensões dos pedaços de madeira devem variar entre um mínimo de 2mm e um máximo de 20mm, podem apresentar diferentes níveis de tosta ou mesmo sem tosta e, devem pertencer ao género *Quercus*. As dimensões destes fragmentos de madeira devem ser tais que pelo menos 95%, em peso, sejam retidos por um crivo com uma malha de 2mm.

A rotulagem deve refletir com precisão o tratamento do envelhecimento, a fim de desempenhar um papel equitativamente no comércio vitivinícola e satisfazer as expectativas dos consumidores (Pérez-Magariño *et al.*, 2009; Alañón *et al.*, 2018).



**Figura 1.** Exemplos ilustrativos de *fragmentos de madeira, blocos de madeira (A) e aparas de madeira de várias dimensões (B, C, D)*. Adaptado de: Jordão *et al.*, 2012.

## 2. Aptidão da madeira para tanoaria

Na perspectiva da utilização de madeira para fins enológicos, no processo de fabrico de vasilhas, a indústria da tanoaria sabe que a adequação da madeira é deveras importante (Keller, 1987; Feuillat e Keller, 1997; Canas e Caldeira, 2015). Assim, os seguintes aspetos têm de ser ponderados quando se ambiciona a utilização de madeiras em enologia, como sejam: o fácil fendimento e flexibilidade na obtenção e vergadura de aduelas sem que haja ocorrência de abertura de fendas (Carvalho, 1997; Canas *et al.*, 2011; Canas e Caldeira, 2015); o bom isolamento térmico com o objetivo de atenuar possíveis oscilações térmicas de modo a reduzir o efeito da temperatura da adega que determina a cinética da evaporação, a impregnação e extração de compostos da madeira durante a maturação do vinho (Guymon, 1970; Mourgues *et al.*, 1973; Singleton, 1995; Carvalho, 1997; Canas *et al.*, 2002, 2011; Canas e Caldeira, 2015); a durabilidade e boa resistência mecânica da vasilha (Carvalho, 1997; Canas *et al.*, 2011; Canas e Caldeira, 2015).

Para além da espessura das paredes celulares, a literatura cita que vários investigadores alegam que os compostos fenólicos especificamente os taninos hidrolisáveis, dependendo da sua concentração, têm uma forte influência sobre a resistência mecânica da madeira (Pizzi e Cameron, 1986; Hillis, 1987; Hart e Hillis, 1972;

Helm *et al.*, 1997; Canas *et al.*, 2011). Uma porosidade ligeira em que haja garantias de estanquidade da vasilha e ocorrência de fenómenos físico-químicos propícios a uma boa maturação do vinho, nomeadamente uma microoxigenação, e, composição química adequada, são fatores determinantes nas características físico-químicas e organolépticas ambicionadas no vinho (Carvalho, 1997; Canas *et al.*, 2011; Canas e Caldeira, 2015).

Para que se possa cumprir com os aspetos anteriormente mencionados, o tipo de árvore a ser utilizado tem de ser considerado. Assim, as árvores pertencentes à família das *Fagaceae*, vulgarmente designadas por folhosas são as mais comumente utilizadas (Canas e Caldeira, 2015).

Tradicionalmente, o carvalho é o material mais utilizado para o fabrico de vasilhas na indústria da tanoaria. Dentro do género *Quercus*, existem numerosas espécies de carvalho, e, dentro destas espécies poucas cumprem os requisitos anteriormente mencionados para serem consideradas aptas para fins enológicos. Assim, as mais utilizadas são o carvalho americano (*Quercus alba*), e o carvalho francês (*Quercus petraea* e *Quercus robur*) (Vivas, 2005; Cadahía *et al.* 2008; Kozlovic *et al.*, 2010; Alañón *et al.*, 2011; Martínez-Gil *et al.*, 2018, 2020). A madeira de carvalho apresenta alta durabilidade e dureza (Carvalho, 1997; Canas *et al.*, 2011). De uma maneira geral, as madeiras de carvalho contêm grandes concentrações de taninos elágicos, ácidos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos, aldeídos, ácidos elágico e gálico, e de lactonas nomeadamente a  $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona (Chatonnet *et al.*, 1989; Cadahía *et al.*, 2003, 2008; Sanz *et al.*, 2010a).

Do conhecimento sobre a aptidão da madeira de castanheiro para tanoaria, em comparação com o carvalho, o castanheiro apresenta alta durabilidade e dureza média (Carvalho, 1997; Canas *et al.*, 2011; Alañón *et al.*, 2012; Canas e Caldeira, 2015; Carpena *et al.*, 2020; Martínez-Gil *et al.*, 2018; Jordão e Cosme, 2022). É uma madeira usada ocasionalmente por períodos curtos, não sendo usual para envelhecimentos prolongados dos vinhos, devido a sua elevada porosidade em comparação com o carvalho (Alañón *et al.*, 2012; Canas e Caldeira, 2015; Carpena *et al.*, 2020; Martínez-Gil *et al.*, 2018; Jordão e Cosme, 2022) em que se observa um aparecimento de compostos com odor desagradável nomeadamente o 4-etilguaiacol ou 4-etilfenol, caso o envelhecimento seja superior a 6 meses (Alañón *et al.*, 2013; García-Moreno *et al.*, 2021). A madeira de castanheiro possui ainda altos teores de fenóis voláteis e aldeídos fenólicos, especificamente vanilina (Alañón *et al.*, 2012) bem como ácidos gálico e elágico (García *et al.*, 2012; García-Moreno *et al.*, 2021).

Outras madeiras como a cerejeira, a acácia e o freixo são relativamente raras sobretudo devido a sua alta porosidade, o que induz a oxidações excessivas e, por não garantirem ainda a estanquidade da barrica (Alañón *et al.*, 2012; Canas e Caldeira, 2015; Carpena *et al.*, 2020; Martínez-Gil *et al.*, 2018; Jordão e Cosme, 2022).

O avanço no conhecimento sobre o comportamento tecnológico das madeiras permitiu uma maior e melhor diferenciação das características apresentadas. Assim, segundo a literatura, devido às propriedades físicas e mecânicas bem como à composição química, o carvalho é a espécie mais preponderante na maturação dos vinhos (Canas e Caldeira, 2015; Martínez-Gil *et al.*, 2018).

### 3. Composição química da madeira

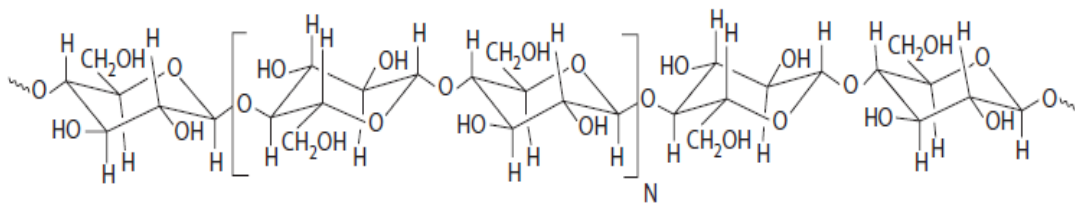
A madeira é um material heterogéneo constituída por água (45%), gás (20%) e matéria seca (35%). A madeira é classificada como um biopolímero tridimensional composto por uma rede interligada de celulose, hemiceluloses e lenhina, e uma fração remanescente de substâncias pécicas e proteínas (Nonier *et al.*, 2006; Canas e Caldeira, 2015), correspondendo a compostos de elevada massa molecular. É ainda composta por pequenas quantidades de elementos extrativos e inorgânicos - compostos de baixo peso molecular (Rowell *et al.*, 2013).

#### 3.1. Compostos macromoleculares

No que toca à composição química macromolecular da madeira de folhosas, a celulose corresponde a 40-50%, a hemicelulose a 20-35% e a lenhina a 25-35% (Rowell *et al.*, 2013), atuando estes como precursores da complexidade aromática dos vinhos envelhecidos em madeira (González-Centeno *et al.*, 2021).

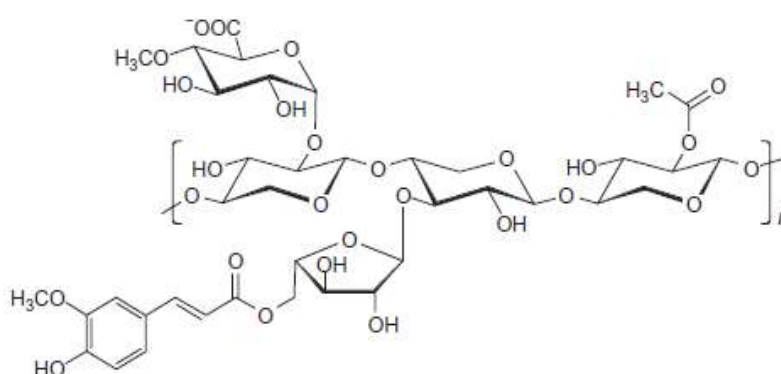
A **celulose** (Figura 2) é um polímero de glucano de unidades D-glucopiranoose, que estão ligadas entre si por ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) – glicosídicas (Ansell, 2015). É o principal componente da parede celular conferindo à madeira a sua alta resistência. As moléculas de celulose são orientadas aleatoriamente e têm tendência a formar ligações intra e intermoleculares de hidrogénio (Rowell *et al.*, 2013). À medida que a densidade aparente da celulose aumenta, formam-se regiões cristalinas e, a maioria da celulose pode conter até 65% dessas regiões (Sjostrom e Westermark, 1999; Rowell *et al.*, 2013). A parte restante tem uma densidade mais baixa e é referida como celulose amorfa (Sjostrom e Westermark, 1999; Rowell *et al.*, 2013). A estrutura fibrosa criada pelas ligações de hidrogénio resulta em propriedades típicas da celulose, nomeadamente alta resistência à tração e à insolubilidade da maioria dos solventes (Sjostrom e Westermark,

1999), exceto quando ocorrem altas temperaturas como evidenciado durante o processo de queima ou tosta da madeira. O aquecimento da celulose traduz-se ainda na produção de aldeídos furânicos e posterior extração quando a madeira entra em contacto com uma solução hidroalcoólica, como é o caso do vinho (Vivas, 2000).



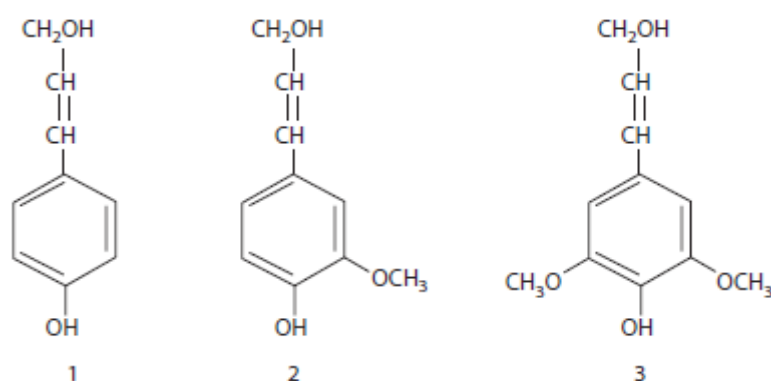
**Figura 2.** Estrutura química parcial da celulose. Adaptado de: Rowell *et al.*, 2013.

A principal cadeia da **hemicelulose** é composta por unidades de D-xilopirranose que são unidas por ligações  $\beta$ -1,4 para formar uma estrutura linear ou ramificada (Ansell, 2015). Para além das principais unidades de construção de monossacáridos (D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xylose, L-arabinose e L-ramnose), estão presentes resíduos de ácidos urónicos, dos quais predomina o ácido 4-O-metil-n-glucurónico (Sjostrom e Westermarck, 1999). As hemiceluloses geralmente consistem em mais de um tipo de unidade de açúcar e são por vezes referidas pelos açúcares que contêm, por exemplo, as glucomanas, arabinoglactanas, as galactoglucomanas e as xilanas (Figura 3) (Rowell *et al.*, 2013). As hemiceluloses são solúveis em meios alcalinos e são facilmente hidrolisadas por ácidos (Rowell *et al.*, 2013). Segundo Ansell (2015), citando Timell (1967) a hemicelulose é vista como a fase "matriz" associada ao "reforço" da celulose microfibrilar com a lenhina circundando a celulose e a hemicelulose.



**Figura 3.** Exemplo de uma estrutura química de uma xilana. Adaptado de: Ansell, 2015.

A **lenhina** encontra-se nas paredes celulares da madeira e protege os polissacáridos de celulose e hemicelulose do ataque por enzimas e organismos microbianos. Desempenha ainda um papel fundamental em repelir a água nas paredes das células vegetais (Sjostrom e Westermarck, 1999; Ansell, 2015). É um polímero amorfo composto por unidades de fenilpropano hidroxilo, ligadas principalmente por ligações de carbono-oxigênio (éter), mas também com ligações carbono-carbono (Sjostrom e Westermarck, 1999). Os precursores da biossíntese da lenhina são o álcool *p*-cumárico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico (Figura 4) (Rowell *et al.*, 2013). Os monómeros de lenhina podem reagir com polímeros de lenhina podendo alongar a cadeia de polímeros ou formar ligações cruzadas (Ansell, 2015).



**Figura 4.** Estruturas químicas dos precursores de lenhina. (1) Álcool *p*-cumárico; (2) Álcool coniferílico; (3) Álcool sinapílico. Adaptado de: Rowell *et al.*, 2013.

### 3.2. Compostos extraíveis

De interesse enológico na composição da madeira, há o predomínio das substâncias extraíveis que representam cerca de 10% do total dos componentes da madeira (Bosso *et al.*, 2008). Sabe-se que os taninos hidrolisáveis são dos componentes mais abundantes e que existem sob diferentes estruturas químicas (Jordão *et al.*, 2007; Jackson, 2008; Jourdes *et al.*, 2011; Zamora, 2019). A presença de polifenóis de baixo peso molecular e de compostos voláteis (compostos furânicos, fenóis voláteis, lactonas e aldeídos fenólicos/fenilcetonas) são também outras substâncias que podem ser extraíveis (Martínez-Gil *et al.*, 2020, 2022).

Embora um composto não ultrapasse a concentração mínima marcada pelo limiar de percepção de sua expressão de aroma, as moléculas interagem para realçar o aroma de outro composto ou criar nuances aromáticas (Prida *et al.*, 2010; Díaz-Plaza *et al.*,

2002; Martínez-Gil *et al.*, 2022). As expressões dos diversos aromas presentes no vinho estão dependentes de fatores como o tempo de contacto do vinho com a madeira, a proporção/concentração de madeira em contacto com o vinho, se a madeira é nova ou se já foi utilizada anteriormente com outros vinhos e, o tipo e tempo de contacto (barricas ou alternativos de madeira) (Bautista-Ortín *et al.*, 2008; Fernández de Simón *et al.*, 2010a; Rubio-Bretón *et al.*, 2018; Del Alamo-Sanza *et al.*, 2019; Martínez-Gil *et al.*, 2022).

De entre as diversas substâncias voláteis libertadas da madeira para o vinho, os fenóis voláteis, a  $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona, os aldeídos fenólicos, são os principais constituintes responsáveis pelo aroma proveniente da madeira nos vinhos que são envelhecidos em barricas bem como em contacto com produtos alternativos, nomeadamente fragmentos de madeira (Cadahía *et al.*, 2003; Canas e Caldeira, 2015; Zamora, 2019; Carperna *et al.*, 2020). Por sua vez, são os compostos predominantemente estudados da composição química das madeiras (Chatonnet *et al.*, 1990; Cadahía *et al.*, 2001; Jordão *et al.*, 2007, 2016; Jackson, 2008; De Rosso *et al.*, 2009; Jourdes *et al.*, 2011 Sanz *et al.*, 2010a, 2010b, 2011, 2012a, 2012b; Alañón *et al.*, 2012; Fernández de Simón *et al.*, 2009, 2014; Zamora, 2019; Jordão e Cosme, 2022).

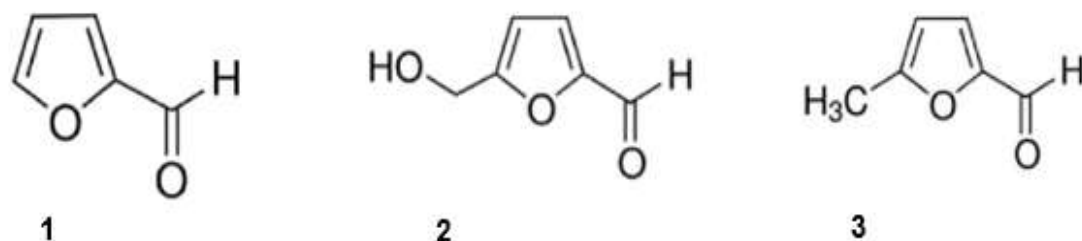
### **Aldeídos furânicos**

Os aldeídos furânicos são compostos heterocíclicos que contêm um anel furânico (Campos, 1987). Nas madeiras naturais e não tostadas estes compostos encontram-se em baixa concentração sendo provenientes da degradação térmica dos polissacáridos (Chatonnet *et al.*, 1989; Martínez-Gil *et al.*, 2022). O furfural e o 5-hidroximetilfurfural são os principais derivados furânicos resultantes de degradação térmica da madeira (Marsal *et al.*, 1987; Chatonnet *et al.*, 1999; Cadahía *et al.*, 2003).

Em particular, os açúcares (hexoses), como a glicose presente na celulose, produzem o 5-hidroximetilfurfural e o 5-metilfurfural, enquanto as pentoses, os principais constituintes da hemicelulose, dão origem ao furfural durante o processo de termodegradação (Figura 5) (Hodge *et al.*, 1967; Cadahía *et al.*, 2003).

Os compostos furânicos proporcionam aromas com descritores a amêndoa torrada, caramelo, nozes e pão torrado (Martínez-Gil *et al.*, 2022). A presença do furfural e do 5-hidroximetilfurfural resulta na formação de compostos amarelos e alaranjados no vinho,

formados pela condensação de alguns aldeídos com a (+)-catequina e as antocianinas (malvidina e cianidina) (Es-Safi *et al.*, 2000).



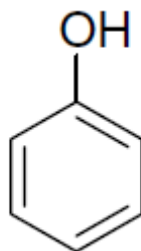
**Figura 5.** Estruturas químicas de alguns derivados furânicos. (1) Furfural; (2) 5-hidroxi-metilfurfural; (3) 5-metilfurfural. Adaptado de: Martínez-Gil *et al.*, 2022.

### **Fenóis voláteis**

O aparecimento de fenóis voláteis deve-se à termodegradação da lenhina durante o processo térmico utilizado no fabrico de barricas ou durante a própria tosta dos diferentes alternativos de madeira (aparas, aduelas ou cubos, por exemplo) e/ou por etanólise e hidrólise durante a maturação do vinho, devido ao seu caráter ácido (Cahadía *et al.*, 2003; Guerrero-Chanivet *et al.*, 2020).

Os fenóis voláteis são constituintes de baixo peso molecular, álcoois aromáticos, constituídos por um grupo hidroxilo e um anel benzénico (Figura 6). Geralmente são moléculas estáveis, embora os grupos funcionais reativos possam sofrer transformações enzimáticas usuais (isto é, redução de aldeídos), e podem ser ligados como O-glicosídeos fenólicos. Dependendo do grau de hidrofobicidade de vários fenóis voláteis, podem adsorver em superfícies hidrofóbicas, como a madeira (Waterhouse *et al.*, 2016).

Os derivados dos fenóis voláteis tais como o vinil (4-vinil-guaiacol, 4-vinil-fenol) e etil (4-etilfenol e 4-etilguaiacol), o guaiacol, o eugenol e o siringilo (Cadahía *et al.*, 2003; Jackson 2008 e Waterhouse *et al.*, 2016) podem ser assinalados pela sua contribuição para as diferenças de aroma do vinho. Há um aparecimento de aromas descritivos a especiarias, cravo-da-índia, notas de fumo e couro (Jackson 2008; Waterhouse *et al.*, 2016). Segundo Waterhouse *et al.*, (2006) é perceptível sensorialmente o teor em etil-fenóis quando a sua concentração seja superior a 400 µg/L, e de 725 µg/L no caso do vinil fenóis.

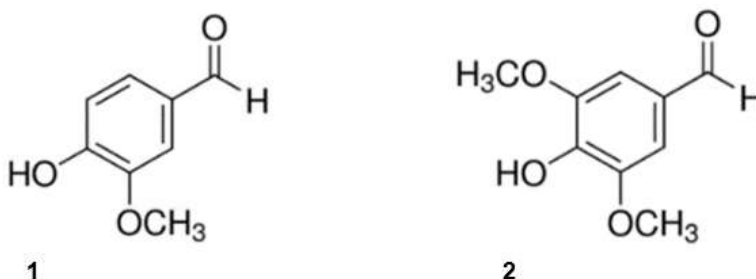


**Figura 6.** Estrutura química base dos fenóis. Adaptado de: Waterhouse *et al.*, 2016.

### **Aldeídos fenólicos**

Os aldeídos fenólicos (Figura 7) são divididos em dois grupos, aldeídos benzoícos (vanilina e siringaldeído) com uma estrutura composta por 7 átomos de carbono ( $C_6 - C_1$ ), e os aldeídos cinâmicos (coniferaldeído e o sinapaldeído) com uma estrutura composta por 9 átomos de carbono ( $C_6 - C_3$ ) (Figura 7). O seu aparecimento deve-se também à termodegradação da lenhina durante o processo térmico utilizado no fabrico de barricas ou durante a própria tosta dos diferentes alternativos de madeira (aparas, aduelas ou cubos, por exemplo) e/ou por etanólise e hidrólise durante a maturação do vinho, devido ao seu carácter ácido (Cahadía *et al.*, 2003; Guerrero-Chanivet *et al.*, 2020).

Do ponto de vista sensorial, estes compostos fornecem aromas associados a descritores como seja a baunilha, especiarias, fumo e madeira fumada (Canas e Caldeira, 2015; Zamora, 2019; Martínez-Gil *et al.*, 2022).



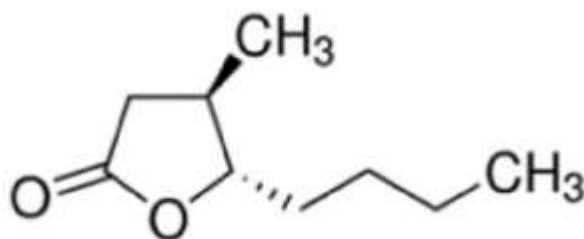
**Figura 7.** Estrutura química de alguns aldeídos fenólicos: (1) Vanilina; (2) Siringaldeído. Adaptado de: Martínez-Gil *et al.*, 2022.

### **Lactonas**

A degradação dos lipídios ocorrida pela termodegradação que ocorre durante o processo de queima da madeira origina quantidades substanciais de lactonas (Pollnitz *et al.*, 1999; Sauvageot e Feuillat, 1999; Cadahía *et al.*, 2003). Embora a degradação dos lípidos leve ao aparecimento das lactonas, em madeiras não tostadas, estas

existem em diferentes quantidades dependendo da espécie e da origem geográfica (Guichard *et al.*, 1995; Masson *et al.*, 1995; Sauvageot e Feuillat, 1999; Cadahía *et al.*, 2003).

De entre as lactonas, a  $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona (Figura 8) (também designadas de “whisky” lactonas ou lactonas de carvalho) é considerada como o principal composto odorante do processo de envelhecimento de vinhos em contacto com madeira (Masson *et al.*, 1996; Cadahía *et al.*, 2003; Zamora, 2019). A  $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona possui dois isómeros a forma *cis* e a forma *trans* e são formados principalmente durante o processo de tosta por desidratação do ácido 2-metil-3-(3,4-dihidroxi-5-metoxibenzo)-octanóico (Otsuka *et al.*, 1980M Martínez-Gil *et al.*, 2022). O isómero *cis* é considerado um dos mais importantes componentes voláteis da madeira que são extraídos para o vinho durante o envelhecimento em contacto com a madeira (Garde-Cerdán e Ancín-Azpilicueta, 2006). A  $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona possui notas sensoriais descritivas de coco, noz e castanhas do Brasil (Garde-Cerdán e Ancín-Azpilicueta, 2006; Zamora, 2019 e Martínez-Gil *et al.*, 2022).



**Figura 8.** Estrutura química geral da  $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona. Adaptado de: Martínez-Gil *et al.*, 2022.

Segundo Zamora (2019), num estudo realizado por Rodríguez-Rodríguez e Gómez-Plaza (2011) mostra que o teor alcoólico e o nível de acidez dos vinhos têm implicações diretas na concentração dos compostos voláteis extraídos da madeira. As lactonas podem aumentar no vinho à medida que a percentagem de etanol e acidez diminui, por outro lado, a concentração de compostos como a vanilina aumenta à medida que a percentagem de etanol e acidez é maior. Este facto pode desempenhar um papel importante no aroma dos vinhos, pois o teor alcoólico e a acidez modelam a extração de lactonas e vanilina, dois dos compostos mais importantes no aroma dos vinhos envelhecidos em madeira.

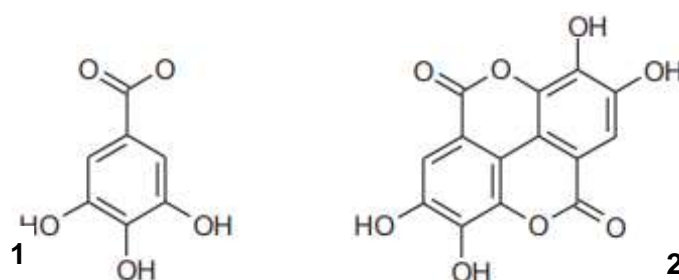
## Taninos

Os taninos são polifenóis de alto peso molecular que contribuem para a adstringência e, capazes de causar precipitação de proteínas e polissacáridos. Normalmente, contêm uma combinação complexa de polifenóis poliméricos e de flavan-3-ol oligoméricos (Waterhouse *et al.*, 2016). Os taninos presentes na madeira podem ser classificados em taninos condensados e taninos hidrolisáveis (Hemingway 1989; Porter 1989; Rowell *et al.*, 2013; Waterhouse *et al.*, 2016). Em comparação com os taninos condensados, os taninos hidrolisáveis são os mais abundantes e importantes taninos que se encontram presentes nas madeiras (Waterhouse *et al.*, 2016; Zamora, 2019).

Segundo Waterhouse *et al.*, (2016), o termo utilizado "hidrolisável" deriva do facto de que as ligações éster são mais suscetíveis à hidrólise em condições mais flexíveis do que as ligações interflavanas dos taninos condensados, ou seja, requerem condições mais restritas, temperatura alta e pH baixo ou, tempos longos para atingir o mesmo grau de degradação.

Os taninos hidrolisáveis, podem ser classificados em taninos elágicos e taninos gálicos, e, são altamente solúveis em soluções água-etanol, e podem libertar respetivamente ácido elágico ou ácido gálico (Figura 9) por hidrólise (Mosedale e Puech, 1998; Versari *et al.*, 2012; Waterhouse *et al.*, 2016; Amarowicz e Janiak, 2019; Guerrero-Chanivet *et al.*, 2020; Martínez-Gil *et al.*, 2019, 2020).

Os taninos gálicos são polímeros naturais formados por esterificação do grupo hidroxilo de D-glucose e ácido gálico em cadeias poliméricas (Amarowicz e Janiak, 2019) e constituem apenas cerca de 5% do teor total de taninos hidrolisáveis (Jackson 2008). Os taninos elágicos são estruturas compostas por uma cadeia aberta de glicose esterificada e unidades de hexahidroxidifénicos e nonahidroxitrifénicos (Okuda *et al.*, 2009; Zamora, 2019).



**Figura 9.** Estrutura química do ácido gálico (1) e ácido elágico (2). Adaptado de: Amarowicz e Janiak, 2019.

Os taninos elágicos podem representar até 10% do cerne da madeira (Jackson, 2008; Jordão *et al.*, 2012; Zamora, 2019). Os principais estudos realizados sobre os taninos elágicos ocorreram em madeiras de carvalho. Os taninos elágicos mais abundantes em madeira de carvalho são a castalagina e a vescalagina, representando valores na ordem de grandeza de 40 a 60% do valor total de taninos elágicos. (Fernández de Simón *et al.*, 1999a; Jackson 2008; Zamora 2019). Sabe-se que já foram identificados oito taninos elágicos em soluções modelo (vinho) de espécies de carvalho, correspondendo à castalagina, vescalagina, granidina e roburina (A, B, C, D e E) (Glabasnia e Hofmann, 2006; Jordão *et al.*, 2007; Jackson, 2008; Jourdes *et al.*, 2011; Zamora, 2019).

Os taninos elágicos afetam sobretudo a adstringência dos vinhos contribuindo também, para as suas propriedades antioxidantes. A seguinte tabela representa os limiares descritos da adstringência e sabor amargo dos diferentes taninos elágicos em um estudo realizado por Glabasnia e Hofmann, 2006.

**Tabela 1.** Limiares de adstringência e de amargo dos diferentes taninos elágicos. Adaptado de Glabasnia e Hofmann, 2006.

<b>Taninos Elágicos</b>	<b>Limiar de adstringência (mg/L)</b>	<b>Limiar de amargo (mg/L)</b>
Castalagina	1,03	1578
Vescalagina	1,03	1578
Granidina	0,21	657
Roburina A	5,37	1535
Roburina B	12,09	1160
Roburina C	12,49	1200
Roburina D	5,55	1373
Roburina E	0,21	437

A literatura cita que embora os taninos elágicos se degradem facilmente uma vez solubilizados no vinho, tanto na presença como na ausência de oxigénio, e para além da contribuição para as sensações de adstringência e amargor, têm a capacidade de atuar como antioxidantes absorvendo rapidamente o oxigénio dissolvido e facilitando a hidroperoxidação dos constituintes do vinho (Vivas e Glories, 1996; Jordão *et al.*, 2012; Navarro *et al.*, 2016; García-Estévez *et al.*, 2017) e, atuando ainda como co-pigmentos com uma contribuição para a estabilidade da cor dos vinhos (vermelho granada para tonalidades vermelho tijolo) através de reações com as antocianinas formando complexos antocianinas-taninos elágicos (Fulcrand *et al.*, 1996; Remy *et al.*, 2000; Chassaing *et al.*, 2010; Martínez-Gil *et al.*, 2020). Estudos recentes mostram que a aplicação de taninos elágicos comerciais apresentam um efeito semelhante ao do dióxido de enxofre no consumo de oxigénio, em doses usuais em ambos os aditivos (Navarro *et al.*, 2016; Pascual *et al.*, 2017), confirmando assim a capacidade dos taninos elágicos em atuarem como antioxidantes, e a sua possibilidade de poderem ser utilizados como um suplemento (ou mesmo uma alternativa) para reduzir a necessidade do uso de dióxido de enxofre na proteção dos vinhos contra a oxidação (Zamora, 2019).

## **4. Fatores que influenciam as características da madeira**

### **4.1. Espécie botânica e origem geográfica**

#### **Carvalho**

De entre as várias madeiras de carvalho existentes (entre 250 a 600 espécies de carvalho), as predominantes no uso da tanoaria para utilização enológica são, o *Quercus alba* (carvalho branco americano, nome comum), encontrado na costa leste dos Estados Unidos, o *Quercus petraea* e o *Quercus robur* (carvalho séssil e carvalho pedunculado, nomes comuns respetivamente) nas florestas de França (Vivas, 2005; Cadahía *et al.* 2008; Alañón *et al.*, 2011; Martínez-Gil *et al.*, 2018, 2020; Carpena *et al.*, 2020). Entre estas duas últimas espécies, o *Quercus petraea* é considerada a mais adequada para a Enologia (Carpena *et al.*, 2020).

Outras espécies de carvalho como o *Quercus pyrenaica*, *Quercus faginea*, *Quercus frainetto* e *Quercus oocarpa* têm sido estudados e vistos como alternativas às espécies convencionais, na procura de novas fontes de madeira de qualidade para tanoaria e que proporcionam vinhos com notas diferenciadas e apreciadas pelo consumidor (Martínez-Gil *et al.*, 2018, 2020, 2022; Carpena *et al.*, 2020; Jordão e Cosme, 2022).

Dentro da tanoaria, o carvalho branco é comumente associado à espécie *Quercus alba*, embora estritamente falando, na classificação de carvalho branco estejam outras espécies tais como o *Quercus muehlenbergii*, o *Quercus bicolor*, o *Quercus stellata*, o *Quercus macrocarpa*, o *Quercus lyrata*, e o *Quercus durandii* (Singleton, 1974; Martínez-Gil *et al.*, 2018). Na Europa, localizam-se em França as melhores florestas produtoras de carvalhos de alta qualidade, sendo que dos 27% de território florestal, 9% correspondem a florestas de carvalho (Martínez-Gil *et al.*, 2018). As regiões de Le Fôret du Centre, Nevers, Tronçais, Allier e Limousin no Maciço Central, e Vosges, no norte do país, são particularmente notáveis (Spillman, Sefton e Gawel, 2004; Caldeira *et al.*, 2006; Martínez-Gil *et al.*, 2018; Carpena *et al.*, 2020).

Segundo a literatura, observa-se que o carvalho americano difere de espécies europeias apresentando uma maior densidade e resistência e uma menor porosidade e permeabilidade do que as espécies europeias (Fernández-Golfín e Cadahía, 1999, Jackson 2018; Martínez-Gil *et al.*, 2018). As madeiras americanas possuem um maior teor de tilose, permitindo que sejam serradas sem perder a sua estanqueidade, possibilitando também uma utilização mais eficiente em termos económicos do material (Martínez-Gil *et al.*, 2018; Zamora, 2019).

Carpena *et al.*, (2020), mencionam que diferentes estudos realizados e relatados na literatura, comparando o carvalho francês ao americano, aproximadamente 90% dos fenóis libertados por estas madeiras para o vinho, são não flavonóides e, o carvalho francês liberta uma concentração 2,5 vezes superior em comparação com o carvalho americano.

Observa-se que a  $\beta$ -metil- $\gamma$ - octalactona (formas *cis* e *trans*) e a vanilina apresenta-se em maior concentração em espécies americanas comparativamente às espécies de carvalho europeias (Zamora, 2019, Carpena *et al.*, 2020; Jordão e Cosme, 2022).

Segundo Jordão e Cosme (2022) as espécies europeias e americanas apresentam diferentes quantidades de taninos elágicos, com o carvalho americano (*Quercus alba*) a apresentar níveis mais baixos do que as espécies europeias (*Quercus robur*, *Quercus petraea* e *Quercus pyrenaica*).

O *Quercus pyrenaica* (carvalho ibérico) encontra-se nas florestas da região atlântica-mediterrânea ocidental, e localiza-se em grande maioria na região norte de Espanha (Martínez-Gil *et al.*, 2018). Para a tanoaria, apresenta-se como uma madeira de baixa qualidade em que se observa diâmetros inferior a 40cm, com demasiados nós e galhos curtos, não sendo das espécies de carvalho mais utilizada para o fabrico de

barricas. No entanto, as suas propriedades estruturais (malha, grão, densidade e permeabilidade) são adequadas para fins enológicos (Fernández de Simón *et al.*, 2006; Carpena *et al.*, 2020). Segundo Martínez-Gil *et al.* (2018) a maioria dos estudos realizados por vários investigadores sobre o comportamento desta madeira durante o envelhecimento do vinho têm sido realizados com produtos alternativos em particular fragmentos de madeira. Os vinhos envelhecidos em contacto com esta espécie de carvalho, apresentam sobretudo altos teores de eugenol e guaiacol, enquanto os teores de *cis*- $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona são semelhantes aos dos vinhos envelhecidos com *Q. alba* (Fernández de Simón *et al.*, 2008; Martínez-Gil *et al.*, 2018). A literatura refere que com o uso de aduelas de *Q. pyrenaica*, evidencia-se concentrações iguais e por vezes superiores de eugenol e *cis*- $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona do que no mesmo vinho tratado com carvalho francês e americano (Fernández de Simón *et al.*, 2010a; Carpena *et al.*, 2020).

### **Castanheiro**

O castanheiro (*Castanea sativa Mill*) encontra-se disperso nas florestas do Sul da Europa e no continente asiático, maioritariamente na China (Martínez-Gil *et al.*, 2018). Devido à sua disponibilidade generalizada e baixo custo, as barricas de castanheiro foram amplamente utilizadas em regiões mediterrânicas no passado, principalmente para armazenamento e transporte de vinho (Alañón *et al.*, 2012). Atualmente, e como mencionado anteriormente, é a única espécie além do *Quercus* que é aceite pelo OIV para a produção de barricas para utilização enológica.

Este tipo de madeira é caracterizado por uma alta durabilidade e uma porosidade maior em comparação com o carvalho, resultando assim numa menor resistência à difusão de líquidos e gases (Alañón *et al.*, 2012; Canas e Caldeira, 2015; Carpena *et al.*, 2020; Martínez-Gil *et al.*, 2018; Jordão e Cosme, 2022). Como resultado, os vinhos envelhecidos neste tipo de madeira estão expostos a um ambiente mais oxidativo do que os envelhecidos em barricas de carvalho. Assim, usar esta madeira por longos períodos de tempo pode ser inadequado (Alañón *et al.*, 2012). De Rosso *et al.*, (2009) descreve que há um baixo teor de polifenóis oxidáveis em vinhos envelhecidos com esta madeira indicando que há presença de um ambiente mais oxidativo do que o encontrado nas madeiras de carvalho.

Sabe-se que a madeira de castanheiro é rica em taninos hidrolisáveis (a vescalagina e a castalagina são os taninos elágicos mais importantes na madeira de castanheiro, representando 75-100% do total dos taninos elágicos) bem como em ácidos gálico e elágico, e, caracteriza-se por apresentar um teor total de polifenóis de baixo peso molecular maior do que no carvalho (Salagoity-Auguste *et al.*, 1987; Canas

*et al.*, 2000; Alañón *et al.*, 2012; Garcia *et al.*, 2012; Jordão e Cosme, 2022). O aldeído mais significativo do ponto de vista organolético é a vanilina, devido às notas de baunilha que contribui. Em estudos que comparam o castanheiro ao *Quercus* mostram que o castanheiro tinha uma maior concentração de vanilina (Caldeira *et al.*, 2010; Alañón *et al.*, 2012, 2013; Martínez-Gil *et al.*, 2020).

### **Acácia**

A robinia (*Robinia pseudoacacia*), vulgarmente designada por falsa acácia, é originária do leste dos Estados Unidos, tendo sido posteriormente introduzida na Europa (Martínez-Gil *et al.*, 2018). Nos últimos anos, o uso enológico de certas espécies da madeira, como a *Robinia pseudoacacia* L. (acácia), *Castanea sativa* Mill. (castanheiro), *Prunus avium* L. e *Prunus cerasus* L. (cerejeira), *Fraxinus excelsior* L. e *Fraxinus americana* L. (freixo europeu e americano, respetivamente) foram propostas como alternativas ao carvalho (Sanz *et al.*, 2012a; Martínez-Gil *et al.*, 2018, 2020, 2022). De facto, muitas destas madeiras já foram utilizadas anteriormente em práticas enológicas, mas, a maioria havia sido negligenciada em termos de uso para tanoaria (Martínez-Gil *et al.*, 2020). No entanto, cada vez mais se observa estudos destas madeiras em alternativa ao uso do carvalho, devido à busca contínua de diferenciar as características dos vinhos (Martínez-Gil *et al.*, 2020).

A madeira de acácia apresenta alta durabilidade e baixa porosidade (Citron, 2003) e ainda concentrações elevadas de flavonóides e baixos teores de compostos não flavonóides, nomeadamente, robinetina e dihidrorobinetina com valores até 100 µmol/g, marcadores específicos da madeira de acácia (Kozlovic *et al.*, 2010; Sanz *et al.*, 2011; Fernández de Simón *et al.*, 2014a; Jordão e Cosme, 2022).

Ao comparar as concentrações de vanilina e siringaldeído encontradas no *Quercus*, a madeira de acácia apresenta teores semelhantes ou inferiores, bem como uma baixa concentração em eugenol, compostos furânicos, particularmente furfural (5-metilfurfural), e fenilcetonas (Fernández de Simón *et al.*, 2009; Sanz *et al.* 2011; Jordão e Cosme, 2022).

A presença de taninos hidrolisáveis na madeira de acácia é residual. Assim, as reações químicas nas quais os taninos elágicos geralmente participam durante o envelhecimento do vinho, não acontecerá ao longo do tempo (Sanz *et al.*, 2011, Fernández de Simón *et al.*, 2014a; Alañón *et al.*, 2018; Jordão e Cosme, 2022).

Em relação aos aldeídos fenólicos, a presença de 2,4-dihidroxibenzaldeído, o mais proeminente, é visto como um marcador qualitativo e quantitativo nos vinhos envelhecidos em madeiras de acácia (Sanz *et al.*, 2011 e Fernández de Simón *et al.*, 2014a, 2014b). De referir também que o acetato de vanilina e o 3,4- dimetilfenol são vistos como compostos com expressão quantitativa nos vinhos envelhecidos em madeiras de acácia (Fernández de Simón *et al.*, 2014b; Alañón *et al.*, 2018).

### **Cerejeira**

As espécies de cerejeira do género *Prunus*, caracterizam-se por apresentar uma densidade baixa e com uma durabilidade média (Carvalho, 1977). Esta madeira apresenta uma elevada porosidade e permeabilidade ao oxigénio (Alañón *et al.*, 2012; Canas e Caldeira, 2015; Carpena *et al.*, 2020; Martínez-Gil *et al.*, 2018; Jordão e Cosme, 2022). Os vinhos envelhecidos em barricas de cerejeira apresentam maior oxidação dos polifenóis, sendo apenas esta madeira adequada para envelhecimentos de curto prazo (De Rosso *et al.*, 2009a, 2009b, Fernández de Simón *et al.*, 2014b; Jordão e Cosme, 2022). Quando comparada com o carvalho, a madeira de cerejeira apresenta uma elevada riqueza em derivados de lenhina e pobre em derivados de lípidos e carboidratos (Fernández de Simón *et al.*, 2009 e 2014b; Sanz *et al.*, 2010b).

Segundo vários autores, a madeira de cerejeira, contribui para uma estabilização rápida dos pigmentos do vinho tinto, preservando a intensidade da cor vermelha e, as respetivas características cromáticas do vinho, mas durante um período de conservação muito limitado (Sanchez-Iglesias, 2009; Chinnici *et al.*, 2011 e Jordão e Cosme, 2022).

A madeira de cerejeira caracteriza-se pela sua riqueza em taninos condensados, exclusivamente do tipo procianidinas e (+)-catequina (Sanz *et al.*, 2010b; 2011; Jordão e Cosme, 2022). Apresenta ainda alguns ácidos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos e, os seus produtos de esterificação no caso do ácido *p*-hidroxibenzóico, ácido *p*-cumárico, ácido benzóico, metilsiringato, 3,4,5-trimetilfenol e metilvanilato, e ainda alguns flavonóides (Sanz *et al.*, 2010b; Jordão e Cosme, 2022). As concentrações dos ácidos fenólicos são intermédias entre as detetadas na madeira de carvalho europeu e americano (Fernández de Simón *et al.*, 2014b).

O composto que se encontra em maior concentração na madeira de cerejeira é o sinapaldeído (Sanz *et al.*, 2010b). Outros compostos como o benzoato de metil, metil vanilato, siringato de metil, entre outros, apresentam concentrações significativas, em vinhos envelhecidos em contacto com esta madeira, destacando o papel do siringato de metil (Sanz *et al.*, 2010b; Fernández de Simón *et al.*, 2014b; Martínez-Gil *et al.*, 2020).

A madeira de cerejeira apresenta níveis muito baixos de taninos hidrolisáveis e de polifenóis totais, não sendo detetadas formas condensadas (Cadahía e Fernández de Simón, 2004; Sanz *et al.*, 2010b). Tem uma quantidade muito baixa de ácido gálico e uma ausência de ácido elágico (Sanz *et al.*, 2010b). Se forem utilizadas barricas tostadas, a cerejeira não contribuirá com taninos, e só contribuirá com alguns outros flavonóides e derivados de lenhina em quantidades mais elevadas do que as não-tostadas, porém, as concentrações serão mais baixas do que as que muitas vezes se verifica na madeira de carvalho tostada (Sanz *et al.*, 2010b).

#### **4.2. Processo de secagem/maturação da madeira**

A madeira verde possui teores de humidade entre os 40 e 60%, valores que não são compatíveis com o objetivo de melhorar a qualidade dos vinhos através dos diferentes compostos extraíveis (Martínez *et al.*, 2008; Fernández de Simon *et al.*, 2010). Para tal, através da secagem procura-se obter valores de humidade final entre 13 e 18% garantindo assim que haja uma perda de substâncias fenólicas hidrossolúveis, como os taninos elágicos e as cumarinas (Fernández de Simon *et al.*, 2010), e, garantir uma posterior impermeabilidade e estabilidade mecânica da vasilha de madeira (Chatonnet *et al.*, 1994; Canas e Caldeira, 2015).

A secagem da madeira pode ser obtida de duas formas: de forma natural, ou de forma artificial (Chatonnet *et al.*, 1994; Martínez *et al.*, 2008; Canas e Caldeira, 2015).

A secagem natural constitui a técnica mais comum dispondo-se a madeira ao ar livre durante um período variável entre 18 e 36 meses (Martínez *et al.*, 2008; Fernández de Simon *et al.*, 2010; Canas e Caldeira, 2015). Durante este tempo, a madeira sofre processos de desidratação e de reidratação que retardam o processo de secagem, reduzindo assim o risco de fissuras nas ripas de madeira (Martínez *et al.*, 2008). A secagem natural resulta assim numa maturação da madeira com um efeito predominantemente positivo, diminuindo o amargor e a adstringência e aumentando as propriedades aromáticas por meio de alterações em sua composição química, em que se evidencia a diminuição dos taninos hidrolisáveis devido a mecanismos físicos e químicos e degradação oxidativa hidrolítica juntamente com a atividade enzimática fúngica (Chatonnet *et al.*, 1994; Vivas e Glories, 1996a; Martínez *et al.*, 2008; Fernández de Simon *et al.*, 2010; Canas e Caldeira, 2015). Há ainda alterações ou aparecimento de compostos voláteis como as lactonas, aldeídos fenólicos ou fenóis voláteis (Martínez *et al.*, 2008; Fernández de Simon *et al.*, 2010).

O processo secagem artificial surgiu como uma técnica alternativa com vista à diminuição do tempo de secagem, em que a madeira é mantida numa estufa com temperaturas entre os 40 e 60°C (Swan *et al.*, 1982; Martínez *et al.*, 2008; Canas e Caldeira, 2015). As propriedades físicas da madeira e os efeitos na qualidade no vinho armazenado/envelhecido em contacto com a madeira, não são comparáveis com o método de secagem natural (Swan *et al.*, 1992; Chatonnet *et al.*, 1994; Canas e Caldeira, 2015). Evidencia-se por exemplo, um menor decréscimo na concentração de taninos elágicos e em cumarinas quando comparados com os valores obtidos nas madeiras pelo processo de secagem natural (Eiriz *et al.*, 2007).

Como mencionado anteriormente, a madeira verde não pode ser usada para a elaboração de barricas porque contém alta humidade e, os seus compostos extraíveis são incompatíveis com o objetivo de melhorar a qualidade do vinho. Ao contrário dos taninos elágicos, os compostos de baixo peso molecular aumentam a sua concentração na madeira durante o processo de secagem e/ou após aplicação de tosta (Chatonnet *et al.*, 1994; Fernández De Simón *et al.*, 1999b; Martínez-Gil *et al.*, 2020).

Em aparas de madeira não tostadas, a madeira de castanheiro apresenta ligeiras semelhanças à madeira de carvalho, rica em taninos elágicos e ácidos, e aldeídos de baixo peso molecular (Chanivet *et al.*, 2020). As aparas não tostadas de castanheiro, carvalho e cerejeira apresentam uma baixa concentração de flavonóides bem como uma baixa concentração em compostos derivados da lenhina (Sanz *et al.*, 2012b). As aparas de madeira de cerejeira não tostada são ricas em compostos do tipo flavonóides e possuem uma baixa concentração em taninos elágicos e derivados (Canas *et al.*, 1999 e Sanz *et al.*, 2010b e 2012b).

De modo a demonstrar o impacto da secagem na evolução dos compostos fenólicos de baixo peso molecular ao longo do tempo, a Tabela 2 apresenta um resumo das concentrações médias dos principais compostos fenólicos de baixo peso molecular estudados e quantificados em diferentes espécies de madeiras temperadas, após o processo de secagem natural. Embora os dados não sejam retirados do mesmo estudo, não se pode prever com certeza que uma secagem mais longa signifique uma maior concentração dos compostos em estudo, mas, tudo parece indicar que é provavelmente um fator decisivo (Martínez-Gil *et al.*, 2020). Através de uma análise geral dos dados presentes na Tabela 2, observa-se especialmente que a concentração de ácido gálico diminui em todas as espécies apresentadas enquanto que, no ácido elágico há um inverso do sentido, isto é, um aumento da sua concentração média. A madeira de *Quercus pyrenaica* em relação às outras do género *Quercus*, apresenta concentrações

mais elevadas de todos os compostos fenólicos de baixo peso molecular exceto o sinapaldeído após 12 meses, e ácidos elágico, gálico e ferúlico após 36 meses. O castanheiro é a espécie que apresenta as maiores concentrações de compostos fenólicos de baixo peso molecular (Martínez-Gil *et al.*, 2020).

**Tabela 2.** Concentração média ( $\mu\text{g/g}$  de madeira) de alguns compostos fenólicos de baixo peso molecular quantificados em madeiras não tostadas de diferentes origens botânicas. Adaptado de Martinez-Gil *et al.*, 2020.

Tempo (Secagem natural)	Espécie	Ácido					Aldeídos				Cumarinas	
		Elágico	Gálico	Siríngico	Vanílico	Ferúlico	Coniferaldeído	Sinapaldeído	Siríngico	Vanilina	Escopoletina	Esculetina
12 meses	<i>Q. robur</i>	253	341	9,51	4,74	1,06	6,32	4,29	11,4	6,81	2,84	5,62
12 meses	<i>Q. pyrenaica</i>	299	489	11,7	5,39	0,72	3,97	5,11	9,13	5,91	6,4	2,65
12 meses	<i>Q. petraea</i>	224	106	6,97	4,32	0,62	5,07	3,91	8,15	5,94	0,43	2,22
18 meses	<i>C. sativa</i>	780- 870	5500- 9100	2490- 3350	560-560	670-640	110-170	10-20	70-100	10-10	0,25-0,59	n.e.*
36 meses	<i>Q. robur</i>	736- 592	243- 181	17,9-8,6	14,8- 12,0	4,1-2,7	10,1-6,2	2,7-1,9	16,7-8,1	10,7-5,6	n.e.*	2,8-1,2
36 meses	<i>Q. alba</i>	746	103	24,4	13,4	n.d.*	5,9	4,2	20,7	13,4	n.e.*	5,0
36 meses	<i>Q. pyrenaica</i>	735	445	15	14,2	2,0	7,5	2,9	21,0	15,0	n.e.*	1,9
36 meses	<i>Q. petraea</i>	328- 547	285-72	12,5-9,6	13,9- 11,7	2,8-2,8	11,7-6,4	3,4-2,2	20,1- 12,8	13,5-8,6	n.e.*	3,7-1,2
24 meses	<i>C. sativa</i>	208,75 - 588	590,54 - 7801,88	7,38- 15,99	n.d.* - 7,11	n.d.* - 10,4	n.d.-8,42	n.d.-11,8	n.d.* - 78,73	11,25- 72,06	n.e.*	n.d.*
24 meses	<i>P. avium</i>	n.d.*	1,22	n.d.*	2,04	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	2,42	n.d.*
24 meses	<i>Robinia p.</i>	14,2	27,09	n.d.*	n.d.*	n.e.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.e.*	n.e.*

n.e.\* não estudado; n.d.\* não detetado

De modo a demonstrar o impacto da secagem na evolução da composição volátil ao longo do tempo, a Tabela 3 apresenta um resumo das concentrações médias dos principais compostos voláteis estudados e encontrados em diferentes espécies de madeiras temperadas, após o processo de secagem natural.

De salientar que a origem e o tratamento da madeira têm grande influência na composição volátil, o que dificulta a comparação entre diferentes estudos (Martínez-Gil *et al.*, 2022).

Através de uma análise geral dos dados presentes na Tabela 3, podemos observar que a composição volátil da madeira de *Quercus pyrenaica* é semelhante à das espécies tradicionais de carvalho usadas na vinificação, nomeadamente em teores de *cis* lactona, eugenol e compostos furânicos. A acácia, o castanheiro e a cerejeira apresentam diferenças quantitativas, não apresentando compostos que se encontram nas madeiras do género *Quercus* como é o caso da *cis* e a *trans* lactona (Martínez-Gil *et al.*, 2022).

Com o intuito de demonstrar o impacto da secagem na evolução dos taninos elágicos ao longo do tempo, a Tabela 4 apresenta um resumo das concentrações médias dos taninos elágicos encontrados em diferentes espécies de madeiras temperadas. Observa-se que, dependendo da espécie botânica, o tempo de secagem tem influência direta na concentração dos taninos elágicos evidenciando-se um decréscimo dos respetivos valores ao longo do tempo (Martínez-Gil *et al.*, 2020). O castanheiro e a madeira do género *Quercus*, de entre as madeiras estudadas e apresentadas na literatura, são as únicas que possuem 8 taninos elágicos, sendo a vescalagina e a castalagina os mais importantes (Fernández de Simón *et al.*, 1999a; Jordão *et al.*, 2007; Jackson 2008; Jourdes *et al.*, 2011; Zamora, 2019).

**Tabela 3.** Concentração média ( $\mu\text{g/g}$  de madeira) de alguns compostos voláteis quantificados em madeiras não tostadas de diferentes origens botânicas. Adaptado de Martinez-Gil *et al.*, 2022.

Tempo (Secagem natural)	Espécie	Fenóis voláteis				Compostos furânicos		Lactonas	
		Guaiacol	Eugenol	Isoeugenol	Siringilo	Furfural	Maltol	Cis*	Trans*
12 meses	<i>Q. pyrenaica</i>	0,2	3,9	0,3	0,2	4,9	0,4	73	4,6
24 meses	<i>Q. petraea</i>	n.d.*-1,3	1,3 – 6,5	0,7 – 4,3	0,1 – 0,2	3,4 – 7	0,2 – 0,8	14 – 56	5 -15
24 meses	<i>Q. alba</i>	0,0 – 0,3	1,4 – 5,9	1,1 – 1,8	0,1	1,2 – 4,7	0,48	22 – 26	2,5 - 5
24 meses	<i>P. avium</i>	0,2 – 0,5	0,1 – 0,1	0,0 – 0,6	0,4 – 1,5	0,5 – 0,7	0,4 – 0,5	n.d.*	n.d.*
24 meses	<i>Robinia p.</i>	0,4 – 0,9	0,1 – 0,2	1,0 – 3,4	0,8 – 1,9	0,5 – 0,9	0,9 – 1,4	n.d.*	n.d.*
24 meses	<i>C. sativa</i>	0,1 – 0,2	2,0 – 4,5	2,2 – 2,4	0,1 – 0,3	5,5 – 6,7	1,1 - 2,0	n.d.*	n.d.*
36 meses	<i>Q. robur</i>	0,1	1,1 – 1,6	0,3	0,2	8,9 – 11	0,3 – 0,4	2,8 – 23	3,4 – 4,0
36 meses	<i>Q. pyrenaica</i>	0,1	2,3	0,4	0,3	20	0,3	18	4,6
36 meses	<i>Q. petraea</i>	0,1	0,6 – 3,2	0,2 – 0,3	0,2 – 0,3	10 -20	0,2 – 0,4	0,4 – 12	0,1 – 7,8
36 meses	<i>Q. alba</i>	0,1	5,7	0,3	0,2	4,0	0,2	33	3,5

n.d.\* não detetado; cis\* cis  $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona; trans\* trans  $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona.

**Tabela 4.** Concentração média (mg/g de madeira) dos taninos elágicos quantificados em madeiras não tostadas de diferentes origens botânicas. Adaptado de Martinez-Gil *et al.*, 2020.

Tempo (Secagem natural)	Espécies	Castalagina	Vescalagina	Granidina	Roburina A	Roburina B	Roburina C	Roburina D	Roburina E
12 meses	<i>Q. pyrenaica</i>	7,48	2,89	3,21	3,52	0,72	0,62	0,63	0,68
12 meses	<i>Q. petraea</i>	6,97	1,84	2,51	0,75	0,43	0,35	0,31	0,82
12 meses	<i>Q. robur</i>	9,37	6,88	6,13	2,12	1,51	0,69	0,48	1,27
24 meses	<i>Q. alba</i>	26,40–2,49	6,44–1,89	2,8– n.d.*	v.e.*-n.d.*	v.e.*-n.d.*	0 – n.d.*	v.e.*-n.d.*	v.e.*-n.e.*
24 meses	<i>C. sativa</i>	6,71 – 17,4	20,3 – 22,6	0 – 2,91	v.e.* - 0,34	0,6 – 3,8	0 – 0,13	v.e.* - 0,33	0 – 0,04
36 meses	<i>Q. pyrenaica</i>	4,54	1,68	3,87	3,1	0,73	1,74	0,28	0,16
36 meses	<i>Q. petraea</i>	12,50–3,43	7,96–1,85	7,98–2,74	4,83–1,81	2,43–0,50	2,58–1,07	0,32–0,15	0,21– n.d.*
36 meses	<i>Q. robur</i>	6,68–6,11	5,00–4,62	5,26–3,51	3,69–2,03	1,27–1,09	2,52–1,02	0,26–0,18	0,24–0,14
36 meses	<i>Q. alba</i>	2,86	1,14	1,75	1,05	0,23	0,84	0,12	n.d.*

n.e.\* não estudado; n.d.\* não detetado; v.e.\* vestígios

### 4.3. Tratamento térmico

O processo de tosta aplicado à madeira provoca a rutura das ligações químicas da celulose, hemiceluloses, lenhina e dos lípidos, resultando em degradação e/ou alterações da composição da madeira, o que induz a uma alteração na composição química da madeira (Anjos *et al.*, 2013; Carpena *et al.*, 2020). O processo de tosta pode ser realizado em diferentes condições (queima ligeira, média e forte) e, esta distinção é feita com base no tempo de exposição da madeira ao fogo e intensidade da queima (Canas *et al.*, 2007; Costa *et al.*, 2008; Duval *et al.*, 2013; Canas e Caldeira, 2015; Carpena *et al.*, 2020). O processo é influenciado por fatores como a espécie da madeira e a sua origem geográfica, pelo binómio tempo-temperatura e pelo humedecimento realizado durante a operação de queima (Canas *et al.*, 2007; Costa *et al.*, 2008; Duval *et al.*, 2013; Canas e Caldeira, 2015).

A tosta da madeira tem assim implicações diretas no teor de compostos extraídos da madeira para o vinho traduzindo-se normalmente num aumento dos compostos extraíveis e numa degradação dos compostos derivados dos biopolímeros (celulose, hemicelulose e lenhina) e dos taninos, afetando assim as características químicas e organolépticas dos vinhos (Cantagrel *et al.*, 1992; Canas *et al.*, 2000; Caldeira *et al.*, 2006; Canas *et al.*, 2007; Garcia *et al.*, 2012; Canas e Caldeira, 2015). De salientar também que a reorganização da malha lenho-celulósica e a degradação de substâncias que incrustam as paredes celulares, promove um aumento da permeabilidade da madeira ao vinho, possibilitando assim uma maior disponibilização dos compostos extraíveis da madeira (Hillis, 1984; Canas e Caldeira, 2015).

A degradação da hemicelulose, mesmo com temperaturas relativamente baixas (120-130°C), resultada na formação do furfural, através da degradação das pentoses originando quantias substanciais deste composto (Caldeira *et al.*, 2006; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006; Canas e Caldeira, 2015). Por outro lado, a degradação da celulose, sobretudo a temperaturas superiores a 200°C induz à degradação das hexoses originando sobretudo o 5-hidroximetilfurfural e o 5-metilfurfural (Caldeira *et al.*, 2006; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006; Canas e Caldeira, 2015).

A degradação da lenhina durante a tosta da madeira, induz à sua despolimerização produzindo aldeídos hidroxicinâmicos numa primeira fase, e aldeídos hidroxibenzóicos numa segunda fase (Sanz *et al.*, 2010a; Canas e Caldeira, 2015). Com o contínuo aumento da temperatura, os aldeídos fenólicos que, entretanto, foram formados, originam por descarboxilação os ácidos fenólicos (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006; Canas

*et al.*, 2007; Alañón *et al.*, 2011; Garcia *et al.*, 2012 e Canas e Caldeira, 2015). Com temperatura superior a 195°C, ocorre a degradação dos ácidos fenólicos, o que induz ao aparecimento de fenóis voláteis como o eugenol e o guaiacol (Caldeira *et al.*, 2006; Fernández de Simon *et al.*, 2006; Canas e Caldeira, 2015).

O surgimento da vanilina é o fenómeno mais estudado do processo de degradação térmico da lenhina, possivelmente devido ao seu papel como odorante chave em vinhos envelhecidos em madeira (Caldeira *et al.*, 2008; Canas e Caldeira, 2015).

Os taninos, principalmente os taninos elágicos, são quantitativamente os principais compostos que podem ser extraídos da madeira, e, a degradação que sofrem durante o tratamento térmico limita muito a sua presença na madeira após a sua queima (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006; Alañón *et al.*, 2011; Sanz *et al.*, 2012a; Canas e Caldeira, 2015). Dos compostos resultantes da degradação dos taninos, o aumento da concentração do ácido elágico é o que mais se destaca, sendo relatado que o ácido elágico só reage a uma temperatura superior a 450°C e conseqüentemente será a essa temperatura que sofre uma termodegradação (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006; Canas *et al.*, 2000 e 2007; Alañón *et al.*, 2011; Canas e Caldeira, 2015). A temperatura de fusão da vescalagina e da castalagina é de 163°C (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006) e, existindo uma diminuição dos teores em ácido gálico temperaturas superiores a 165°C (Canas *et al.*, 2000 e 2007; Alañón *et al.*, 2011; Canas e Caldeira, 2015).

Além dos biopolímeros, os lipídios e os carotenóides encontrados na madeira também sofrem uma alteração dos seus teores durante o tratamento térmico. Assim, por exemplo, a  $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona aumenta os seus teores com o aumento da intensidade de queima (Caldeira *et al.*, 2006; Canas e Caldeira, 2015).

Um estudo realizado por Garcia *et al.* (2012), com recurso a quatro diferentes madeiras (aparas de carvalho, cerejeira, castanheiro e acácia) mostra que madeiras não tostadas libertam baixo teor de aldeídos fenólicos (como a vanilina) e que há um aumento dos ácidos fenólicos com o aumento do nível de tosta (com exceção do ácido gálico que apresenta o seu maior valor em aparas de carvalho e de castanheiro não tostadas, o que significa que com a alta temperatura o ácido gálico é degradado. Tal como Martínez-Gil *et al.* (2018) reporta, ao contrário dos taninos elágicos, os compostos de baixo peso molecular durante a secagem e a aplicação de tosta aumentam a sua concentração tanto no *Quercus*, como noutras madeiras sendo a *Castanea sativa* a madeira com o maior teor de fenólicos de baixo peso molecular.

Sanz *et al.*, (2011) também demonstram que em comparação com a madeira de carvalho, a acácia apresenta diferentes concentrações de ácidos fenólicos em que se observa especialmente uma baixa concentração de ácidos gálico e elágico e níveis elevados de ácido siríngico, particularmente quando submetida a uma tosta forte. Se forem utilizadas barricas tostadas de madeira de acácia, há uma extração de taninos condensados, assim como os demais flavonóides em proporção inversa à intensidade de tosta, enquanto que os compostos de baixo peso molecular são diretamente proporcionais à intensidade de tosta, exceto os ácidos gálico e elágico e compostos relacionados, bem como como derivados hidroxicinâmicos.

A tosta quando aplicada na madeira de castanheiro, diminui a concentração de ácido gálico em conformidade com o aumento do nível de queima e, no ácido elágico há um aumento da sua concentração em relação à intensidade de tosta (Jordão *et al.*, 2007; Sanz *et al.*, 2010a; Madrera *et al.*, 2010; Garcia *et al.*, 2012; Castro-Vázquez *et al.*, 2013). O ácido gálico é sensível ao tratamento térmico que é aplicado na madeira evidenciando-se uma diminuição no seu teor de forma sistemática com a duração de tosta (Chatonnet *et al.*, 1989; Sanz *et al.*, 2010a). Um maior tempo de tosta leva a uma degradação de lenhina e conseqüentemente à formação de aldeídos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos, com maiores quantidades de aldeídos 4-hidroxi-3,5 dimetoxi (Sanz *et al.*, 2010a e Madrera *et al.*, 2010). Os ácidos siríngico e vanílico aumentam durante a tosta e, os aldeídos são os compostos com maior aumento de concentração durante a tosta (Sanz *et al.*, 2010a; Madrera *et al.*, 2010; Garcia *et al.*, 2012).

O nível de tosta afeta todas as substâncias voláteis das espécies de carvalho americano (*Quercus alba*) e francês (*Quercus petraea*) de forma semelhante (Zamora, 2019). As lactonas *cis* e *trans*,  $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona, diminuem quando o nível de tosta é maior, enquanto que os compostos furânicos e fenóis voláteis apresentam evolução oposta. Notas de coco (aroma associada às lactonas *cis* e *trans*,  $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona) diminuem à medida que o nível de tosta aumenta, enquanto que as notas de *smokey*/torradas e baunilha aumentam (aroma associado aos fenóis voláteis e aldeídos fenólicos respetivamente), embora no caso de se ter um nível de tosta demasiado elevado, o aroma de baunilha diminua (Cadahía *et al.*, 2001 e 2003; Fernández de Simón *et al.*, 2010a; Sanz *et al.*, 2011 e 2012a).

Zamora (2019) descreve que a tosta ligeira liberta quantidades consideráveis de taninos elágicos e, pode ainda provocar um excesso de notas de coco, especialmente no caso do carvalho americano (*Quercus alba*), bem como um excesso de adstringência/estruturação, especialmente no caso do carvalho francês (*Quercus petraea*). A tosta média permite um equilíbrio entre as notas coco, baunilha e notas de *smokey*/torradas. No caso do carvalho francês, a complexidade do aroma é potenciada pelas notas de especiarias e, a estrutura do vinho é complementada pela libertação de taninos elágicos. Por outro lado, a tosta forte fornece notas *fumo*/torradas que podem marcar excessivamente o aroma do vinho e diminuir significativamente o impacto dos taninos elágicos.

A Tabela 5 e Tabela 6 encontram-se exemplos da evolução dos diferentes compostos químicos presentes em diferentes espécies de madeira, em função do tempo e temperatura de tosta, tendo em conta trabalhos publicados por vários autores e descrito por Martínez-Gil *et al.* (2020, 2022).

**Tabela 5.** Alguns compostos voláteis ( $\mu\text{g/g}$  de madeira) quantificados em extratos de madeiras tostadas a diferentes temperaturas e de diferentes origens botânicas. Adaptado de Martinez-Gil *et al.*, 2022.

Tempo (Secagem natural)	Tratamento Térmico	Espécie	Fenóis voláteis				Compostos furânicos		Lactonas		Aldeídos fenólicos	
			Guaiacol	Eugenol	Isoeugenol	Siringilo	Furfural	Maltol	Cis*	Trans*	Vanilina	Siringaldeído
24 meses	180°C (20min)	<i>Q. pyrenaica</i>	1,3	5,0	0,3	3,4	919	18	47	11	54	135
36 meses	160-170°C (35min)	<i>Q. alba</i>	1,2	5,3	3,8	2,4	346	3,4	44	4,4	40	102
36 meses	160-170°C (35min)	<i>Q. petraea</i>	0,2–0,4	0,9–3,3	0,4–4,2	1,3–3,3	59–186	1,2–1,5	0,3– 20	0,1–15	119– 370	160–452
36 meses	160-170°C (35min)	<i>Q. robur</i>	0,2–0,5	1,0–1,4	0,3–1,8	1,2–3,0	103–340	1,4–1,6	0,3– 5,0	0,3– 4,1	130– 172	162–216
24 meses	160-170°C (35min)	<i>Prunus avium</i>	0,9	0,7	1,3	2,1	88	3,5	n.d.*	n.d.*	45	115
24 meses	160-170°C (35min)	<i>Robinia p.</i>	0,5	0,4	3,8	1,3	21	6,5	n.d.*	n.d.*	19	57
24 meses	160-170°C (35min)	<i>Castanea sativa</i>	0,5	3,2	2,1	1,4	431	4,3	n.d.*	n.d.*	72	114
36 meses	200°C (35min)	<i>Q. pyrenaica</i>	2,7	6,8	0,5	4,1	1636	20	32	3,8	40	79
24 meses	180°C (45min)	<i>Q. petraea</i>	2,4	1,8	0,8	5,5	430	18	21	15	117	221
24 meses	180°C (45min)	<i>Q. alba</i>	4,9	1,3	1,3	9,7	395	21	32	3,4	102	226
24 meses	180°C (45min)	<i>Robinia p.</i>	5,4	2,4	12	21	840	20	n.d.*	n.d.*	77	272
24 meses	180°C (45min)	<i>Prunus avium</i>	1,7	1,5	0,6	5,0	23	14	n.d.*	n.d.*	68,3	455
24 meses	180°C (45min)	<i>Castanea sativa</i>	5,1	2,1	2,0	13	1505	18	n.d.*	n.d.*	142	311

n.d.\* não detetado; Cis\* cis  $\beta$ -metil-y-octalactona; Trans\* trans  $\beta$ -metil-y-octalactona

**Tabela 6.** Concentração média (mg/g de madeira) dos taninos elágicos quantificados em extratos de madeiras tostadas a diferentes temperaturas e de diferentes origens botânicas Adaptado de Martinez-Gil *et al.*, 2020.

Tempo (Secagem natural)	Temperatura	Espécies	Castalagina	Vescalagina	Granidina	Roburina A	Roburina B	Roburina C	Roburina D	Roburina E
24 meses	160-170°C (20 min)	<i>Q. pyrenaica</i>	15.2-19,74	14,62-11,37	4,51-3,57	n.e.*	n.e.*	n.e.*	2,53	8,8-12,37
24 meses	160-170°C (20 min)	<i>Q. petraea</i>	3.79-1.75	1.02-0.36	0.59-0.13	0.50-0.20	0.22-0.10	0.17-0.08	0.44-0.16	2.23-0.75
36 meses	160-170°C (20 min)	<i>Q. robur</i>	5.44-3.60	1.15-0.89	0.66-0.28	0.47-0.41	0.20-0.17	0.19-0.12	0.50-0.45	2.39-1.80
36 meses	160-170°C (20 min)	<i>Q. alba</i>	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*
24 meses	160-170°C (30 min)	<i>Castanea sativa</i>	4.59	4.32	0.15	0.22	0.06	0.02	0.06	1.09
24 meses	250-260°C (27 min)	<i>Q. pyrenaica</i>	7.72- 17.69	4.81- 4.9	0,85- 1,75	n.e.*	n.e.*	n.e.*	n.d.*	n.d.*- 4,99
24 meses	250-260°C (27 min)	<i>Q. petraea</i>	11,60-3,93	12,33-6,52	1.26-1.14	n.e.*	n.e.*	n.e.*	n.e.*	n.d.*
24 meses	250-260°C (27 min)	<i>Q. alba</i>	0,35-0,21	5,07-0,69	n.d.*	n.e.*	n.e.*	n.e.*	n.d.*	n.d.*
24 meses	(185 °C) 45 min	<i>Castanea sativa</i>	0,55	0,11	n.d.*	n.d.*	n.e.*	n.e.*	n.d.*	n.d.*

n.e.\* não estudado; n.d.\* não detetado

## 5. Caracterização da composição fenólica e características cromáticas dos vinhos tintos em contacto com a madeira

A utilização da madeira é um fator importante na tecnologia de vinificação, quer durante a fermentação, quer durante o envelhecimento (Martínez-Gil *et al.*, 2018; Jordão e Cosme, 2022). A sua utilização possibilita a introdução de modificações físico-químicas e sensoriais resultantes da extração, interação e degradação de diversos compostos da madeira, contribuindo desta forma para o aumento da complexidade organolética dos vinhos (Garcia *et al.*, 2010; Martínez-Gil *et al.*, 2018).

O número de compostos que podem ser extraídos da madeira é influenciado pelo tipo de madeira utilizada, origem geográfica, tipo de grão da madeira, processo de secagem, grau da tosta e do uso regular da mesma barrica (Jordão, Ricardo da Silva e Laureano, 2007; De Rosso *et al.*, 2009; Fernández de Simón *et al.*, 2010a; Martínez-Gil *et al.*, 2018; Zamora, 2019; Jordão e Cosme, 2022). Com o uso regular da mesma barrica, os compostos geralmente que se esgotam mais rapidamente são os aldeídos furânicos, os álcoois fenólicos, os aldeídos fenólicos e as lactonas de carvalho (Cerdán e Ancín-Azpilicueta, 2006 e Carpena *et al.*, 2020).

É durante a fase de envelhecimento que se observa as maiores alterações ocorridas na composição química dos vinhos, nomeadamente na composição dos compostos fenólicos e sua respetiva concentração, pois geralmente são bastante instáveis e sofrem processos de oxidação, polimerização e co-pigmentação durante o envelhecimento (Carpena *et al.*, 2020; Pfahl *et al.*, 2021). O processo de envelhecimento deve ser feito com cuidado para se obter vinhos elegantes e equilibrados (Garcia *et al.*, 2012). A tecnologia tradicional de envelhecimento baseia-se no armazenamento de vinho em barricas de carvalho devido ao impacto positivo nas características sensoriais dos vinhos, nomeadamente dos tintos, como resultado da extração de vários compostos da madeira tais como fenóis voláteis, a  $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona e os aldeídos fenólicos (Garcia *et al.*, 2012; Tao *et al.*, 2014; Zamora, 2019; Carpena *et al.*, 2020).

Das transformações ocorridas durante o envelhecimento observam-se modificações na vivacidade e intensidade da cor, na sua estrutura, na sua adstringência, e ainda na sua composição aromática (Garde-Cerdán e Ancín-Azpilicueta, 2006; Le Floch *et al.*, 2015; Carpena *et al.*, 2020). Para além destas alterações ao nível das características sensoriais, o envelhecimento confere limpidez e estabilidade ao vinho (Heras-Roger *et al.*, 2016; Carpena *et al.*, 2020; Sánchez-Gómez *et al.*, 2020).

Observa-se que a madeira absorve algum vinho, principalmente quando o vinho é conservado em barricas novas, e, devido à porosidade da madeira, parte da água e do etanol evaporam o que causa uma redução de volume (Zamora, 2019; Carpena *et al.*, 2020; Pfahl *et al.*, 2021). Esta perda de vinho depende da humidade relativa, da temperatura e da porosidade da madeira e, pode levar a perdas de 3 a 10% do volume, o que deverá ser um custo económico a considerar (Zamora, 2019).

A difusão moderada de oxigénio através dos poros da madeira durante a conservação em barricas permite que haja uma melhor estabilidade do vinho, um aumento da sua complexidade através de modificações no seu perfil aromático, uma estabilização da cor, uma polimerização de taninos e antocianinas resultando desta forma numa perda de adstringência tornando-os mais suaves, e ainda promovendo a oxidação de etanol a acetaldeído (Gómez-Plaza e Cano-López, 2011; Sánchez-Gómez *et al.*, 2020; Carpena *et al.*, 2020; Pfahl *et al.*, 2021). Estes efeitos variam em intensidade dependendo das condições de oxigenação, temperatura, e composição inicial do vinho bem como do uso contínuo da barrica, em que se observa uma diminuição da transferência de oxigénio ocorrida (Petrozziello *et al.*, 2018; Carpena *et al.*, 2020).

As reações que ocorrem entre as antocianinas e as proantocianidinas, devido à instabilidade molecular evidenciada, altera a tonalidade dos vinhos tintos que evolui de vermelho-granada para uma tonalidade de vermelho-castanho, atribuída à diminuição das antocianinas monoméricas livres (Canas e Caldeira, 2015; Zamora, 2019 e Carpena *et al.*, 2020). Existe ainda a formação progressiva de novos pigmentos, mais complexos e estáveis que resultam de diversas reações de condensação entre as antocianinas e/ou flavan-3-óis, mediadas frequentemente por aldeídos (Es-Safi *et al.*, 1999; Drinkine *et al.*, 2007; Sun *et al.*, 2008 e Canas e Caldeira, 2015). As barricas proporcionam boas condições para as reações anteriormente mencionadas, tais como oxidação, hidrólise e polimerização, envolvendo os compostos da madeira e fenólicos do vinho tinto (Del Álamo Sanza *et al.*, 2004; Jordão e Ricardo da Silva, 2019).

Nos vinhos tintos envelhecidos em contacto com carvalho americano (*Quercus alba*), em comparação com o carvalho francês (*Quercus petraea*), as proantocianidinas reagem mais lentamente com as antocianinas, possivelmente devido ao menor teor de taninos elágicos registados no carvalho americano, visto que estes taninos são conhecidos por acelerar as reações envolvendo antocianinas e proantocianidinas (Vivas e Glories, 1996; Chatonnet *et al.*, 1997; Jordão e Ricardo da Silva, 2019). Outra explicação pode ser pelo facto de a difusão do oxigénio ocorrer em menor grau e

consequentemente ocorrer um menor contacto de oxigénio com o vinho (Chatonnet *et al.*, 1997; Jordão e Ricardo da Silva, 2019).

Os compostos derivados da madeira como os taninos hidrolisáveis e o ácido elágico absorvem rapidamente o oxigénio aumentando a hidroperoxidação dos constituintes do vinho, funcionando como estabilizadores da cor (Carpena *et al.*, 2020). Durante a extração do conteúdo de taninos elágicos e ácido elágico da madeira para o vinho, há um aumento durante as primeiras semanas de extração, seguido de uma redução (Jordão *et al.*, 2005).

O tempo de armazenamento do vinho em contacto com a madeira é um fator a ter em conta. A concentração dos compostos extraídos da madeira para o vinho é determinada pela taxa na qual os compostos são libertados da madeira e transformados por reações químicas ou bioquímicas subsequentes (Garde-Cerdán e Ancín-Azpilicueta, 2006).

Os aldeídos furânicos podem ser reduzidos microbiologicamente durante o período de envelhecimento do vinho formando os seus respetivos álcoois, dos quais se destaca o álcool furfurílico, que por sua vez pode ser transformado em éter etílico (Spillman *et al.*, 1998, Vanderhaegen *et al.*, 2004; Garde-Cerdán e Ancín-Azpilicueta, 2006). O furfural e 5-metilfurfural são libertados para o vinho essencialmente durante os primeiros 6 meses de envelhecimento. Para períodos de envelhecimento mais longos, a conversão de aldeídos furânicos em seus álcoois correspondentes pode superar a sua extração da madeira para o vinho (Spillman *et al.*, 1998; Garde-Cerdán *et al.*, 2004; Jarauta *et al.*, 2005).

Os aldeídos fenólicos também podem ser reduzidos microbiologicamente formando os seus respetivos álcoois (Garde-Cerdán e Ancín-Azpilicueta, 2006). Após um período de envelhecimento de 10 a 12 meses, a concentração máxima extraída de aldeídos fenólicos é atingida nos vinhos (Garde-Cerdán e Ancín-Azpilicueta, 2002; Gómez-Plaza *et al.*, 2004; Jarauta *et al.*, 2005). Dos aldeídos fenólicos, destaca-se a vanilina. No início, a sua extração é alta devido à diferença de concentração entre o vinho e a madeira (Garde-Cerdán e Ancin-Azpilicueta, 2006; Gómez-Plaza *et al.*, 2004). No entanto, quando o período de envelhecimento é longo, pode ser transformado em álcool vanílico observando-se que a concentração de vanilina diminui ou apresenta ligeiras flutuações das suas concentrações nos vinhos (Garde-Cerdán e Ancín-Azpilicueta, 2006).

## 6. Caracterização do perfil sensorial dos vinhos tintos em contacto com a madeira

Do ponto de vista sensorial, dos vários compostos voláteis extraíveis das madeiras e que apresentam um papel importante no aroma dos vinhos, destacam-se os fenóis voláteis como o eugenol, os isómeros da  $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona, a vanilina e os aldeídos furânicos (Cadahía *et al.*, 2003; Canas e Caldeira, 2015; Zamora, 2019; Carpenera *et al.*, 2020). A  $\beta$ -metil- $\gamma$ -octalactona, proporciona notas sensoriais de coco, noz e castanha do Brasil (Garde-Cerdán e Ancín-Azpilicueta, 2006; Zamora, 2019; Martínez-Gil *et al.*, 2022). A vanilina fornece aroma a baunilha (Zamora, 2019; Martínez-Gil *et al.*, 2022). Os aldeídos furânicos proporcionam aromas que têm como descritores sensoriais a amêndoa torrada, o caramelo, a nozes e ainda pão torrado (Martínez-Gil *et al.*, 2022). Os fenóis voláteis apresentam aromas a especiarias, cravo-da-índia, notas de fumo e couro (Jackson, 2008; Waterhouse *et al.*, 2016).

Alguns investigadores salientam que vinhos envelhecidos em barricas de madeiras, que não sejam de carvalho, demonstram melhores características do ponto de vista organolético (Kozlović *et al.*, 2010; Chinnici *et al.*, 2011).

Os vinhos envelhecidos em barricas de madeira de acácia apresentam sabores mais picantes, tostados e frutados sendo que os seus níveis podem estar relacionados à presença de mono e dimetoxifenóis, acetoseringona e vanilato de etilo (Chatonnet *et al.*, 1992; Martínez-Gil *et al.*, 2018; Jordão e Cosme, 2022). Em comparação com as barricas de carvalho, Kozlovic *et al.*, (2010) observaram que os vinhos tintos envelhecidos em barricas de acácia, adicionam um carácter menos amadeirado ao vinho, conferindo uma textura mais suave e delicada, realçando a doçura natural do vinho com notas de baunilha e especiarias mais pronunciadas.

Os vinhos envelhecidos em barricas de madeira de castanheiro, em comparação com a utilização de madeiras de carvalho, mostram-se sobretudo mais ricos em fenóis voláteis como o guaiacol, bem como em aldeídos fenólicos, especificamente vanilina (Caldeira *et al.*, 2010; Alañón *et al.*, 2012 e 2013). Notas aromáticas associadas a cravo-da-índia, nozes, baunilha, madeira tostada e tabaco, foram evidenciadas em vinhos tintos envelhecidos em barricas de castanheiro (Alañón *et al.*, 2012, 2013).

A percepção sensorial de um vinho envelhecido em madeira é complexa e resulta da interação de vários compostos (Jordão e Cosme, 2022). Na Tabela 7, encontram-se representados compostos da madeira e seus descritores sensoriais bem como limiares

de detecção olfativa. Os compostos furânicos têm um alto limiar de percepção e, a sua concentração no vinho normalmente não excede esses limiares. Como resultado, estes compostos não desempenham papel significativo no aroma do vinho, apesar de melhorar a percepção das lactonas extraídas da madeira de carvalho (Garde-Cerdán e Ancín-Azpilicueta, 2006). Os aldeídos fenólicos e seus derivados, por norma, não atingem o seu limiar nos vinhos. No entanto, num meio complexo como o vinho, estes compostos podem influenciar o seu aroma em níveis inferiores aos seus valores individuais de percepção por meio de efeitos aditivos, sinérgicos ou supressores (Pérez-Prieto *et al.*, 2003). A vanilina, juntamente com as lactonas *cis* e *trans*, pode ter um impacto significativo no aroma do vinho devido ao seu limiar de baixa percepção sensorial (Garde-Cerdán e Ancín-Azpilicueta, 2006).

**Tabela 7.** Alguns compostos da madeira, seus descritores sensoriais e limiares de detecção olfativa (LDO). Adaptado de Jordão e Cosme, 2022.

<b>Compostos</b>	<b>LDO (µg/L)</b>	<b>Descritor sensorial</b>
Furfural	15,000–20,000	caramelo, amêndoa
5-metilfurfural	16,000–45,000	especiarias, amêndoas torradas
Vanilina	60–320	baunilha
Siringaldeído	50,000	baunilha
Eugenol	5–500	canela, cravo-da-índia
Guaiacol	15–75	fumado
4-metilguaiacol	65	tostado
( <i>cis</i> ) β-metil-γ-octalactona	35-92	coco, madeira, baunilha
( <i>trans</i> ) β-metil-γ-octalactona	122–460	coco, madeira, baunilha
4-etilfenol	620	suor de cavalo
4-etilguaiacol	140	pão torrado, tosta
Maltol	5000	caramelo, tostado

## 7. Utilização de produtos alternativos às barricas de madeira

São vários os fatores que nos levam a utilizar produtos alternativos às barricas de madeira. Assim, a dificuldade de acesso à madeira de carvalho devido principalmente à sua escassez; o alto custo de investimento na aquisição das barricas; a vida útil de uma barrica (5-7 anos); a manutenção e higienização das barricas e a necessidade acrescida de espaço de armazenamento destas, são todos fatores que têm levado a um incremento na utilização de vários produtos alternativos de madeira (Garde-Cerdán e Ancín-Azpilicueta, 2006; Petrozziello *et al.*, 2020; García-Alcaraz *et al.*, 2020).

Os produtos alternativos apresentam-se também como uma forma de oportunidade para os produtores víquicos diversificarem o seu produto final de forma a satisfazerem as diferentes necessidades de mercado (Petrozziello *et al.*, 2020).

Dependendo das características do produto final pretendido, o tempo de contacto entre a madeira e o vinho poderá variar de alguns dias a meses. Este tempo de contacto será determinado pelo tipo de madeira, pelo tamanho do fragmento, pela dose e pelo perfil sensorial que se deseja nos vinhos (Bréton *et al.*, 2018).

Tal como acontece com as barricas, o uso de produtos alternativos tem sido investigado em diferentes estudos de modo a identificar compostos que possam diferenciar os vinhos com base nos compostos voláteis e não voláteis e nas suas concentrações libertadas para o vinho (Martínez-Gil *et al.*, 2022).

Fernández de Simón *et al.*, (2010b) observaram que o tamanho das peças de madeira influencia a concentração de compostos libertados para o vinho. Os vinhos envelhecidos em contacto com aduelas proporcionam uma maior concentração de compostos voláteis do que os vinhos envelhecidos com aparas. A libertação dos compostos da madeira para o vinho foi mais lenta no caso dos vinhos envelhecidos com aparas. Das maiores diferenças observadas, destacam-se os valores obtidos em guaiacol, *cis* e *trans* lactonas, eugenol, vanillina e maltol. O nível de tosta também influencia a composição volátil, em que as concentrações de aldeídos aumentaram conforme a intensidade de tosta.

Jordão *et al.*, (2016) observaram em soluções modelo que aparas tostadas de madeira de carvalho libertam uma maior concentração de compostos fenólicos e voláteis comparativamente às aparas tostadas de madeira de cerejeira e acácia. Destaca-se a madeira de carvalho americano pelas elevadas concentrações apresentadas nomeadamente de furfural, guaiacol, ácido benzóico, vanilina, siringaldeído e  $\beta$ -metil- $\gamma$ -

octalactona, em comparação com as demais madeiras (cerejeira, acácia e carvalho português e francês).

Rodríguez-Bencomo *et al.*, (2009) avaliaram os componentes voláteis de vinhos tintos por 2 meses usando aparas tostadas de *Q. pyrenaica*, *Q. petraea*, *Q. robur* e *Q. alba*. Estes autores observaram níveis elevados de compostos furânicos (furfural e 5-metilfurfural) e eugenol em vinhos envelhecidos com *Quercus pyrenaica* em comparação com vinhos envelhecidos com aparas de carvalho tradicionais. Em contraste, os vinhos envelhecidos com aparas de *Quercus alba* diferiram dos outros vinhos pelos seus níveis mais elevados de *cis* lactonas, vanilina e siringaldeído.

Santos *et al.* (2019) realizaram um estudo com aparas tostadas de madeira de carvalho (*Quercus petraea* e *Quercus alba*), madeira de acácia e de cerejeira. Os resultados mostraram diferenças na composição volátil após uma interação de 20 dias com o vinho. As diferenças mais significativas registaram-se nas aparas de carvalho no grupo dos aldeídos fenólicos, onde os vinhos apresentavam níveis mais elevados de vanilina e siringaldeído, e uma menor concentração de outros compostos como a *cis* lactona, furfural e 5-metilfurfural.

Vários investigadores mostraram ainda que aparas de carvalho francês libertam quantidades significativamente maiores de taninos elágicos do que as aparas de carvalho americano em qualquer nível de tosta (Jordão *et al.*, 2007; Jourdes *et al.*, 2011).

Segundo a literatura, tal como acontece com o uso de barricas, durante o tempo em que um vinho está em contacto com aduelas ou cubos de madeira, os compostos fenólicos como sejam o caso dos ácidos fenólicos, dos flavanóis e dos taninos elágicos, são extraídos quantitativamente da madeira de forma semelhante à das barricas (Del Alamo-Sanza *et al.*, 2004; Pérez-Magariño *et al.*, 2009; Jordão *et al.*, 2019).

Jordão *et al.*, (2019) mostram que a espécie de madeira utilizada tem impacto no teor de fenóis totais encontrados em soluções de vinho modelo. Há um elevado incremento dos fenóis totais nas soluções de vinho modelo com aparas de carvalho francês, seguidas por acácia, carvalho português e cerejeira, respetivamente.

Tal como ocorre com as barricas, o uso de produtos alternativos também influencia a cor do vinho (Pérez-Magariño *et al.*, 2009; Ortega-Heras *et al.*, 2010; Jordão *et al.*, 2019). Num estudo realizado por Ortega-Heras *et al.* (2010) mostraram que com tempos curtos (30 dias) de envelhecimento, os vinhos conservados em contacto com aparas de madeira de carvalho apresentam uma intensidade de cor maior do que em vinhos

envelhecidos em barricas de carvalho. Por outro lado, no mesmo estudo, evidenciaram que a intensidade da cor diminui quando os vinhos são conservados em contacto com aparas por longos períodos de tempo em comparação com os vinhos envelhecidos em barrica. Jordão *et al.*, (2019) demonstram que após 15 dias de contacto com aparas tostadas de diferentes espécies de madeira (carvalho, castanheiro, acácia e cerejeira), os níveis dos pigmentos das soluções de vinho modelo foram entre quatro a oito vezes maiores do que no vinho de controlo, e, após 30 dias de contacto, o aumento variou entre 7 a 13 vezes.

Bréton *et al.*, (2018), evidenciaram através de uma prova sensorial que após 2 meses, os vinhos mais valorizados foram os que estiveram em contacto com aparas, seguidos pelos envelhecidos em barrica, enquanto que os vinhos conservados em contacto com aduelas pontuaram sensorialmente pior. Nos meses seguintes (4, 6 e 12 meses), os vinhos envelhecidos em barricas obtiveram as melhores notas sensoriais do que os tratados com fragmentos e, dentro destes, os vinhos com aduelas foram mais bem pontuados na maioria dos casos. Por último, Petrozziello *et al.* (2020) referem que de entre os vinhos tintos tratados com produtos alternativos, os mais apreciados pelos provadores foram os que estiveram em contacto com cubos de madeira (carvalho) durante um período de 3 a 6 meses.

## II. Objetivos do Trabalho

Nos últimos anos, vários trabalhos referem a influência da utilização de madeiras tostadas, nomeadamente das espécies tradicionais de carvalho (*Quercus petraea* L., *Quercus. robur* L. e *Quercus alba* L.) na composição fenólica e no perfil sensorial dos vinhos tintos. No entanto, o conhecimento sobre a aptidão da utilização de madeiras não tostadas é um tema em que ainda existem poucos trabalhos científicos apresentados. Este facto, é ainda mais notório quando se considera a utilização de madeiras que não a de carvalho como seja as de castanheiro e de acácia.

Assim, este trabalho visa contribuir para o contínuo estudo da influência da utilização de madeiras alternativas às tradicionalmente utilizadas, como mencionado anteriormente, e sobretudo, avaliar a evolução da composição fenólica e das propriedades sensoriais de um vinho tinto em contacto com madeiras não tostadas de *Quercus pyrenaica* Willd, *Quercus petraea*, *Castanea sativa* e *Robinia pseudoacacia*.

Pretende-se demonstrar a evolução das alterações ocorridas na composição fenólica e no perfil sensorial de um vinho tinto através de 2 ensaios com duração de 20 e 40 dias, durante o qual o vinho foi conservado em contacto com cubos de madeira não tostadas das várias espécies botânicas anteriormente referidas. Em paralelo foram elaboradas soluções hidroalcoólicas como meio de extração simulando a amostra de vinho utilizado com o objetivo de efetuar uma breve caracterização fenólica das madeiras utilizadas.

### **III. Materiais e Métodos**

#### **1. Vinho utilizado**

Para a realização deste trabalho, foi utilizado um vinho de lote composto pelas castas: Touriga Nacional (33%), Syrah (28%), Cabernet Sauvignon (22%) e Trincadeira (17%). As castas mencionadas foram colhidas das vinhas experimentais do Instituto Superior de Agronomia durante o mês de setembro de 2021 e vinificadas segundo o protocolo clássico de vinificação de tintos. De salientar que foi adicionado 50 mg SO<sub>2</sub>/100 kg de uvas esmagadas, tendo sido efetuada uma inoculação com leveduras secas ativas na dose recomendada pelo fabricante (15 g/hL) e, adição de nutrientes à base de azoto assimilável numa concentração de 20 g/hL ao longo da fermentação alcoólica e em 3 momentos diferentes: densidades de 1060, 1040 e 1020, aproximadamente. A maceração durou 15 dias (a uma temperatura de 21-24°C) nos quais foram efetuadas 3 remontagens por dia com recurso a uma bomba com torniquete à saída, de 4 em 4 horas com a duração de 10-12 minutos cada. De notar que as uvas tintas foram desengaçadas e esmagadas.

As características físico-químicas gerais do vinho utilizado foram as seguintes: teor alcoólico de 13,6 % (v/v); acidez total 5 g/L (expresso em ácido tartárico); acidez volátil 0,44 g/L (expresso em ácido acético); pH 3,73; SO<sub>2</sub> livre 40 mg/L; SO<sub>2</sub> total 84 mg/L e fermentação malolática concluída.

#### **2. Soluções hidroalcoólicas**

Para a elaboração das soluções hidroalcoólicas, teve-se como base as características do vinho utilizado durante o trabalho experimental, isto é, teor alcoólico de 13,6 % (v/v); acidez total 5 g/L e pH 3,73, de forma a ter as características físico-químicas semelhantes às do vinho utilizado. Desta forma, tentou-se que o líquido em contacto com os cubos tivesse um potencial de extração dos componentes da madeira similares ao do vinho em estudo.

#### **3. Amostras de madeira**

As amostras de madeira utilizadas sob a forma de cubos sem tosta, foram fornecidas pela tanoaria J. Dias (Espinho, Portugal) e cujas espécies foram as seguintes: carvalho de origem portuguesa (*Quercus pyrenaica* Willd), carvalho de origem húngara (*Quercus petraea* L.), castanheiro (*Castanea sativa*) e acácia (*Robinia pseudoacacia* L.). As

amostram tinham como dimensão 2,4x1,3x1,4cm, aproximado, massa e densidade aproximada de 3,3g e 0,76g/cm<sup>3</sup> respetivamente.

Na seguinte figura são apresentados os diferentes cubos de madeira utilizados neste trabalho.



**Figura 10.** Cubos de madeiras das diferentes espécies utilizadas durante o trabalho experimental.

#### **4. Condições experimentais**

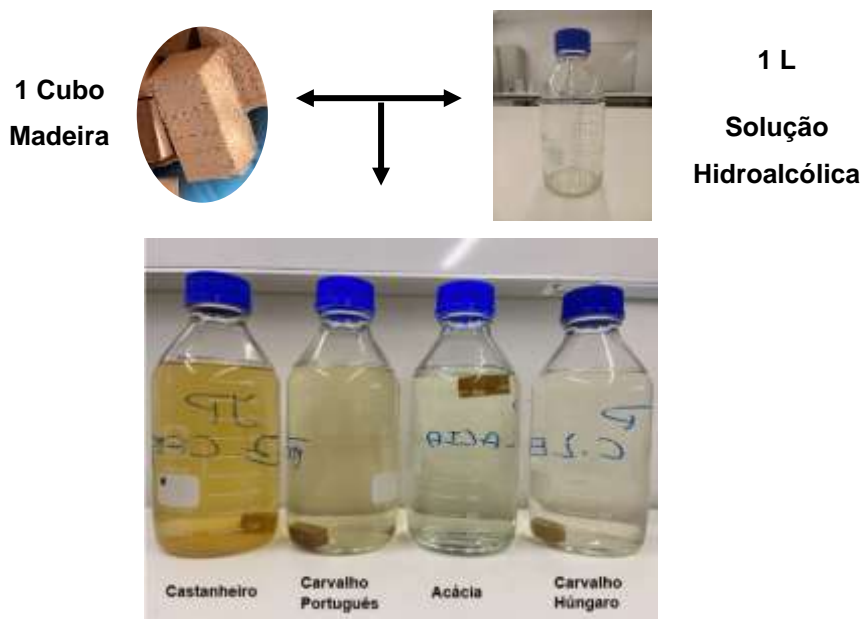
Neste estudo foram efetuados 2 ensaios independentes com duração de 20 e 40 dias.

Nas soluções hidroalcoólicas, utilizou-se 1L de solução + 1 cubo de madeira de cada espécie, respetivamente. Após o seu enchimento, utilizou-se azoto para minimizar a presença de oxigénio dentro dos frascos. As amostras foram armazenadas individualmente no escuro e conservadas em frascos de vidro de 1L. A temperatura ambiente do laboratório situava-se entre os 15°C a 18°C. Todas as semanas, foi feita uma agitação regular de forma a maximizar os compostos extraídos das madeiras. Após os respetivos períodos de conservação, as amostras foram retiradas e seguidamente armazenadas em frascos de vidro de 1L sem a presença dos cubos de madeira (Figura 11).

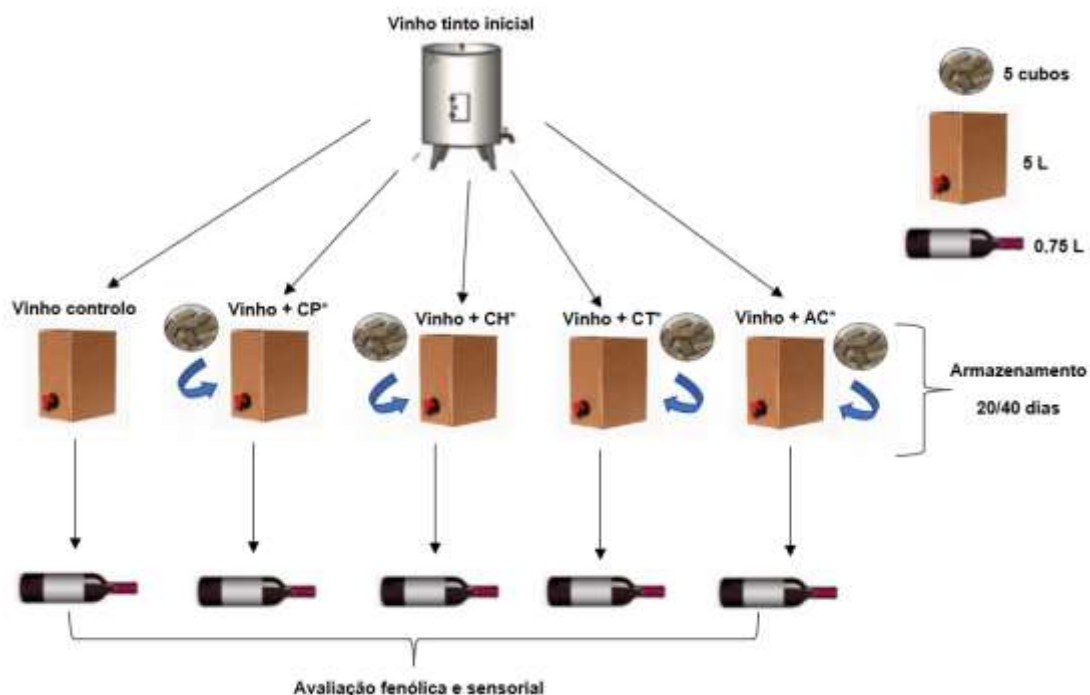
Utilizou-se 5L de vinho tinto + 5 cubos de madeira de cada espécie, respetivamente. A amostra de controlo não possui a presença de madeira. As amostras de vinho foram armazenadas individualmente em sacos *bag-in-box*, de forma a minimizar o contacto com o oxigénio, durante os respetivos períodos. A temperatura ambiente da adega situava-se entre os 15°C a 18°C. Todas as semanas foi feita uma agitação regular de

forma a maximizar os compostos extraídos das madeiras. Após os respetivos períodos de conservação, as amostras foram retiradas e seguidamente engarrafadas (garrafas de 0,75cL) sem a presença dos cubos de madeira (Figura 12).

Nas seguintes figuras, encontra-se representado um breve esquema de como foi efetuado o procedimento experimental.



**Figura 11.** Esquema resumido do procedimento experimental desenvolvido durante o trabalho referente às soluções hidroalcolicas com os diferentes cubos de madeira utilizados



**Figura 12.** Esquema resumido do procedimento experimental desenvolvido durante o trabalho. CP\*: Carvalho Português; CH\*: Carvalho Húngaro; CT\*: Castanheiro; AC\*: Acácia.

## 5. Caracterização da composição fenólica e características cromáticas

As análises físico-químicas, mais especificamente a avaliação fenólica realizada, foram efetuadas no Laboratório Ferreira Lapa do Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa. Numa primeira fase, foi efetuada uma análise geral ao vinho utilizado no estudo, nomeadamente ao nível do pH, acidez total e volátil, nível de álcool e teor de SO<sub>2</sub> total e livre, utilizando os métodos analíticos recomendados pela OIV (1990). Numa segunda fase, efetuaram-se análises específicas ao vinho, bem como às soluções hidroalcoólicas. Foram feitas três repetições para cada análise em ambas as modalidades.

Na seguinte tabela encontra-se representado os parâmetros analisados (a azul) às amostras de vinho e soluções hidroalcoólicas.

**Tabela 8.** Parâmetros analisados (a azul) às amostras de vinho e solução hidroalcoólica.

	<b>Amostra Vinho</b>	<b>Amostra Soluções Hidroalcoólicas</b>
<b>Fenóis Totais</b>		
<b>Fenóis Flavonóides</b>		
<b>Fenóis não Flavonóides</b>		
<b>Pigmentos Totais</b>		
<b>Pigmentos Poliméricos</b>		
<b>Índice de Polimerização dos Pigmentos</b>		
<b>Antocianinas Totais</b>		
<b>Grau de Ionização das Antocianinas</b>		
<b>Antocianinas Coradas</b>		
<b>Poder Tanante</b>		
<b>Proantocianidinas (em função do grau de polimerização)</b>		
<b>Intensidade da Cor</b>		
<b>Tonalidade</b>		
<b>Co-Pigmentação</b>		
<b>Caraterização da cor (CIELab)</b>		

O princípio dos métodos utilizados em questão é o seguinte:

Determinação dos Fenóis Totais: Espectrofotometria por medição da absorção em UV A280nm, pelo fator de diluição da amostra do vinho (Ribéreau-Gayon, 1970).

Determinação dos Fenóis Flavonóides: Diferença entre o teor em fenóis totais e em fenóis não flavonóides.

Determinação dos Fenóis não Flavonóides: Determinação por medição a A280nm antes e após precipitação dos flavonóides pela ação do formaldeído (Singleton *et al.*, 1971)

Determinação dos Pigmentos Totais: Absorvância a 520nm após acidificação do vinho com HCl, para um valor de pH inferior a 1, já que para valores desta ordem, quase todas as antocianinas se encontram na forma de catião flavílio (cor vermelha), sendo por seu lado os pigmentos poliméricos muito pouco afetados para valores de pH baixo. (Somers e Evans, 1977).

Determinação dos Pigmentos Poliméricos: Método proposto por Somers (1971) em que ao valor de pH a que o vinho se encontra, o ião bissulfito apenas descora as antocianinas monoméricas e não os pigmentos poliméricos. Os pigmentos poliméricos podem assim ser estimados no comprimento de onda de 520nm na presença do ião bissulfito.

Determinação do Índice de Polimerização dos Pigmentos: Razão entre os Pigmentos Poliméricos e Pigmentos Totais (proporção de cor devida aos pigmentos poliméricos) (Somers e Evans, 1977).

Determinação das Antocianas Totais: Diferença entre as leituras das absorvâncias a 520 nm, em meio ácido, antes e depois da descoloração pelo bissulfito de sódio. Permite determinar a quantidade total de antocianinas descoloráveis, sejam elas coloridas ou incolores (Somers, 1971; Somers e Evans, 1977).

Determinação das Antocianas Coradas: Medição da variação da absorvância lida a 520nm, decorrente da reação de descoloração das antocianas pelo ião bissulfito ao pH do vinho (Somers e Evans, 1977).

Determinação do Grau de Ionização das Antocianas: Razão entre Antocianas Coradas e Antocianas Totais (Somers e Evans, 1977).

Determinação Poder Tanante: Expressão da tanicidade de um vinho. Preparação de uma solução 2 ml de vinho + Diluição alcoólica % v/v de Ácido Tartárico 5 g/L a pH 3,2 e determinação através de nefelometria por turbidímetro HACH. Adição da solução

aquosa de proteína “Albumina Sérica Bovina” 0,8 g/L e agitado no vortexa guardando ao abrigo da luz à temperatura ambiente durante 45 minutos. (De Freitas e Mateus, 2001).

**Determinação das Proantocianidinas de acordo com o seu grau de polimerização:**

Determinação de 3 frações tânicas (F3 = polimérica, F2 = oligomérica e F1 = monomérica) por eluição em cartuchos C18 Sep Pak, com diferentes solventes e utilizando a reação com a vanilina medida colorimetricamente a 500nm (Sun *et al.*, 1998).

**Cor devida à Co-Pigmentação:** Diferença entre a absorvância A520nm do vinho livre das antocianinas combinadas com o SO<sub>2</sub>, e A520nm dos complexos antocianinas – co-pigmento (Boulton, 2001).

**Determinação da Intensidade da Cor:** Soma das absorvâncias A420nm, A520nm e A620nm, referentes a 1mm de percurso ótico (OIV, 1990).

**Determinação da Tonalidade:** Quociente entre a absorvância A420nm e a absorvância A520nm (OIV, 1990).

**Determinação da Cor:** Análise CIELab por espectrofotometria, em que existem 3 eixos ortogonais: L\*, a\* e b\*. A coordenada L\* representa a luminosidade (0 - completamente opaco; 100 - completamente transparente); a\* representa o componente de cor verde/vermelho (a\*<0 corresponde à cor verde e a\*>0 corresponde à cor vermelha); b\* representa o componente de cor azul/amarelo (b\*<0 corresponde à cor azul e b\*>0 corresponde à cor amarela). Determinação da saturação (C\*), correspondente à maior ou menor intensidade da cor do vinho; da tonalidade (H\*), correspondente ao comprimento de onda dominante e, diferença de cor total entre dois vinhos ( $\Delta E^*$ ). Equipamento utilizado, Agilent Technologies Cary Series UV-Vis Spectrophotometer.

## **6. Análise sensorial**

A avaliação sensorial das amostras de vinho tinto recolhidas, foi realizada nas instalações do Instituto Politécnico de Viseu por um painel de provadores (8 provadores), com idades compreendidas entre os 25 e 55 anos. A sala de prova encontrava-se à uma temperatura ambiente e, as sessões foram realizadas no horário compreendido das 16h às 17h.

Realizou-se duas provas, uma no dia 30 de junho de 2022 referente aos vinhos que estiveram em conservação durante os primeiros 20 dias, e, uma segunda prova no dia 8 de agosto de 2022 referente aos vinhos que estiveram em conservação durante os 40

dias. Nas sessões, foram apresentadas amostras rotuladas em um código aleatório de três dígitos correspondente ao ID da amostra.

Para as provas, recorreu-se à uma ficha de prova (ver anexos) onde os vinhos foram avaliados usando diferentes descritores de cor, aroma, gosto e apreciação global. O painel de provadores pontuaram com base no seu conhecimento sensorial, formação e experiência, cada atributo em uma escala de 1 a 5 pontos (1 = “Inexistente” a 5 = “Muito intenso”).

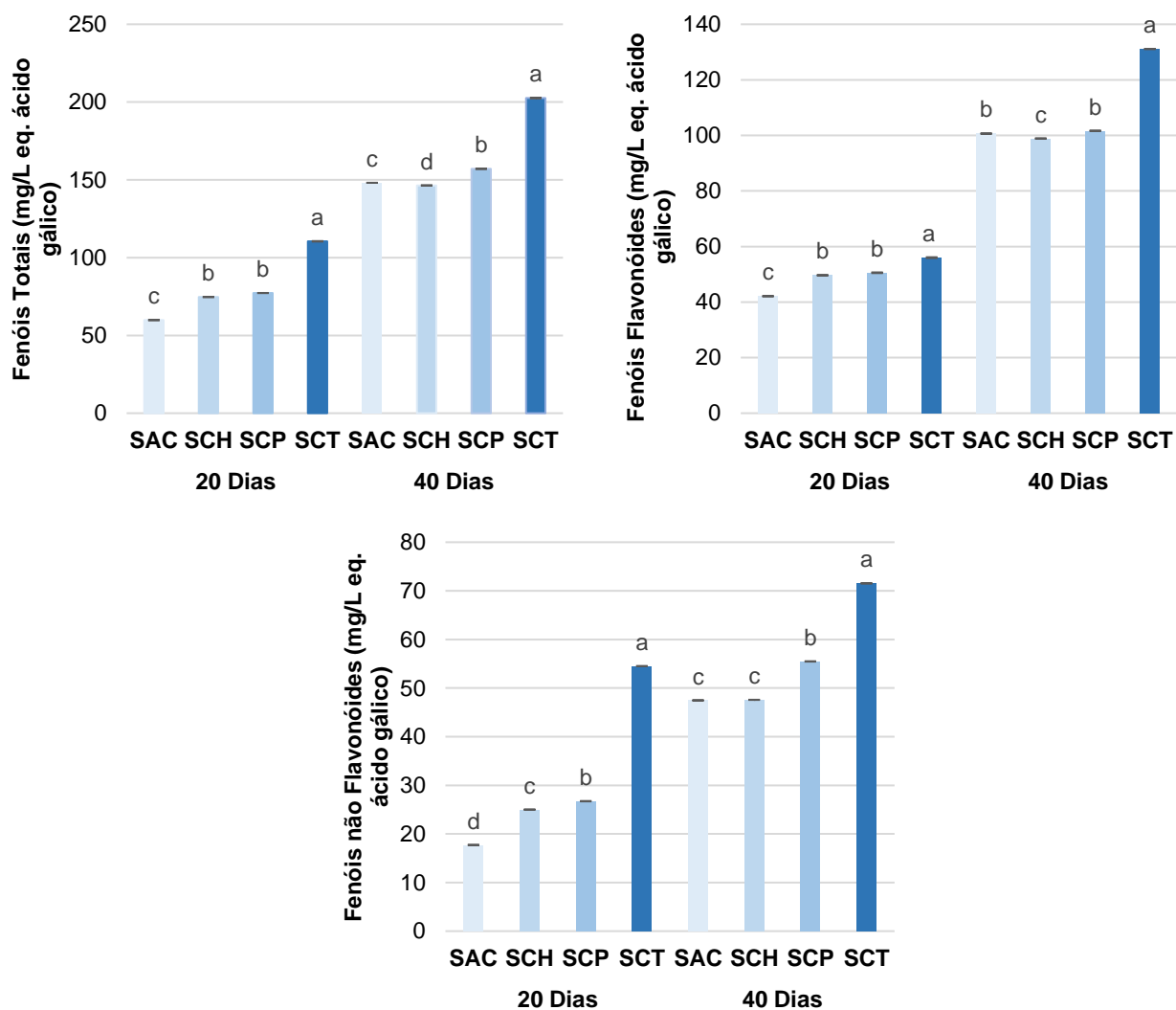
## **7. Análise estatística**

Para o tratamento de dados, foi utilizado o método estatístico recorrendo para esse efeito à aplicação do Microsoft “Excel”, através de uma análise da variância ANOVA *one-way*. O teste de Tukey ( $p$ -value < 0,05) foi aplicado aos dados para determinar diferenças significativas entre os vinhos tintos; solução hidroalcoólica e análise sensorial. Os valores foram expressos com médias aritméticas  $\pm$  desvio padrão.

## IV. Resultados e Discussão

### 1. Evolução dos parâmetros analisados

A Figura 13 mostra a evolução dos teores de fenóis totais, fenóis flavonóides e de fenóis não flavonóides, da amostra de uma solução hidroalcoólica conservada em contacto com as diferentes espécies de madeiras estudadas.



**Figura 13.** Evolução das concentrações registadas de fenóis totais, fenóis flavonóides e fenóis não flavonóides numa solução modelo após o processo de conservação (20 e 40 dias) em contacto com os diferentes fragmentos de madeira. Valores com letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey.

Legenda: SCP – Solução modelo com madeira de carvalho português; SCH – Solução modelo com madeira de carvalho húngaro; SAC – Solução modelo com madeira de acácia; SCT – Solução modelo com madeira de castanheiro.

Observa-se que houve uma evolução nos teores de fenóis totais, flavonóides e não flavonóides dos 20 para os 40 dias de conservação. Evidencia-se que com o aumento de conservação, houve por consequentemente uma maior extração de polifenóis das madeiras para a solução hidroalcoólica.

Em termos quantitativos, a solução com madeira de castanheiro apresenta os teores de polifenóis mais elevados e, a solução com madeira de acácia apresenta os teores de polifenóis mais baixos tanto aos 20 como aos 40 dias.

De acordo com a análise estatística realizada, verifica-se que a utilização de madeira não tostada tem influência sobre o teor em fenóis totais, fenóis flavonóides e fenóis não flavonóides, uma vez que existem diferenças significativas em termos individuais para cada um dos parâmetros analisados.

A Tabela 9 mostra os resultados obtidos da análise CieLab após o processo de conservação de uma solução hidroalcoólica em contacto com os diferentes cubos de madeira.

**Tabela 9.** Valores médios dos parâmetros CIELab de uma solução hidroalcoólica após o processo de conservação (20 e 40 dias) em contacto com os diferentes fragmentos de madeira. Valores com letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey.

Tempo Conservação (dias)	Solução Hidroalcoólica	L*	a*	b*	C*	$\Delta H^*$	$\Delta E^*$
20	SCP	99.9 ± 0.09a	-0.07 ± 1.11E-02b	0.35 ± 3.21E-02c	0.35 ± 3.00E-02c		
	SCH	99.49 ± 0.21b	-0.05 ± 1.08E-02a	0.63 ± 6.58E-02b	0.63 ± 6.53E-02b		
	SAC	100.07 ± 0.10a	-0.1 ± 0.02b	0.31 ± 0.12c	0.32 ± 0.11a		
	SCT	99.91 ± 4.26E-02a	-0.17 ± 2.26E-02c	0.87 ± 6.72E-02a	0.89 ± 6.12E-02a		
40	SCP	98.51 ± 0.77b	0.59 ± 9.73E-02a	0.41 ± 0.11a	0.72 ± 0.07	0.55 ± 8.78E-02a	1.57 ± 0.77a
	SCH	98.71 ± 0.05b	0.39 ± 8.50E-03a	0.37 ± 4.56E-02a	0.54 ± 2.84E-02	0.5 ± 3.30E-02a	0.94 ± 0.19ab
	SAC	99.67 ± 7.47E-02a	0.05 ± 2.75E-02b	0.4 ± 6.22E-02b	0.41 ± 5.72E-02	0.17 ± 3.94E-02b	0.46 ± 2.61E-02b
	SCT	99.41 ± 0.16b	-0.03 ± 0.14b	1.02 ± 0.12b	1.03 ± 0.12	0.16 ± 0.13b	0.55 ± 0.19b

Legenda: SCP – Solução modelo com madeira de carvalho português; SCH – Solução modelo com madeira de carvalho húngaro; SAC – Solução modelo com madeira de acácia-, SCT – Solução modelo com madeira de castanheiro.

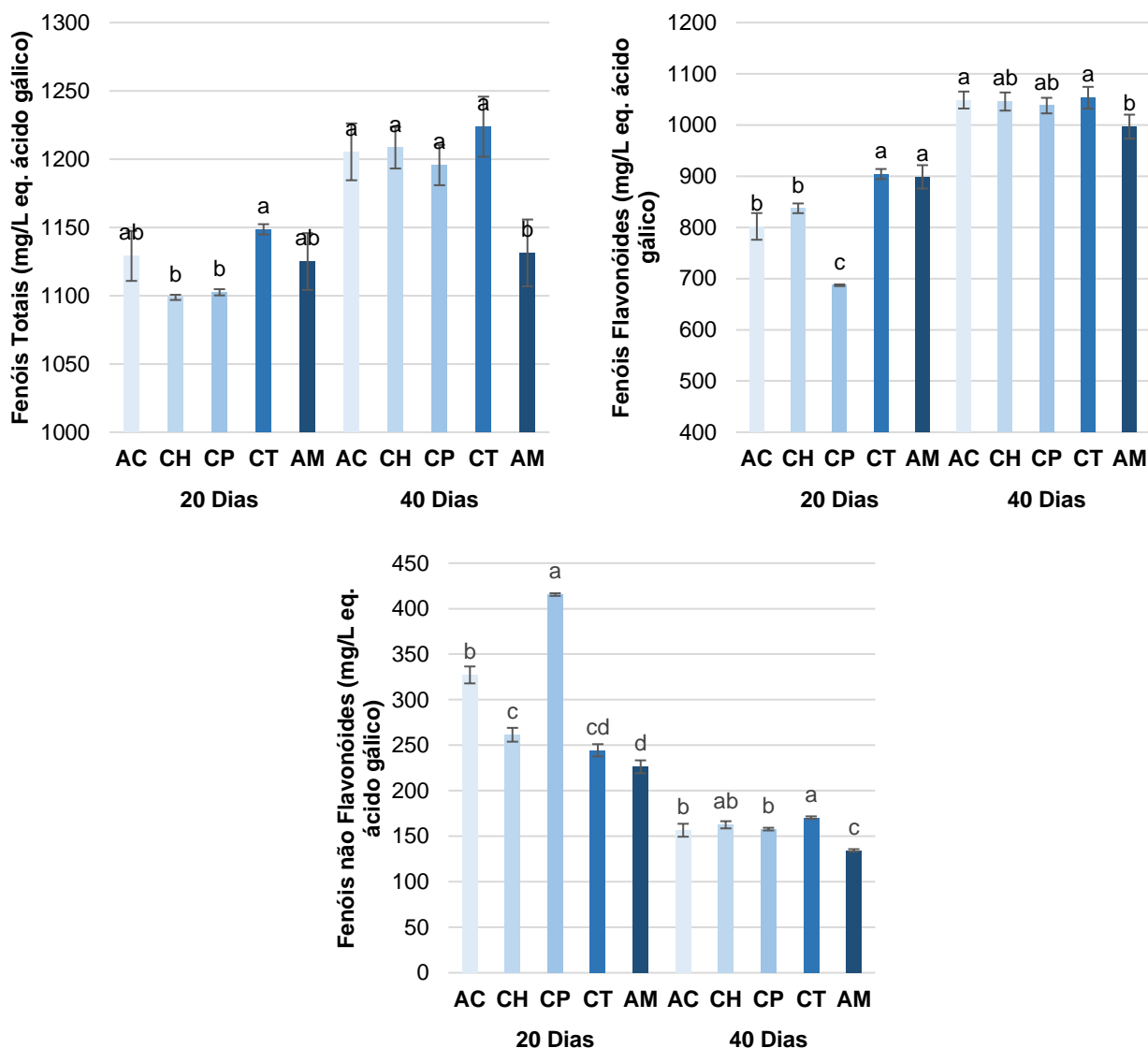
Os resultados são muito semelhantes entre as amostras analisadas. Observou-se de uma maneira geral, que em todas as soluções hidroalcoólicas há uma diminuição da Luminosidade (L\*). Verificou-se que numa fase inicial havia o predomínio da tonalidade verde (a\*) sendo progressivamente alterada para valores positivos, o que pode indicar que a componente verde foi progressivamente alterada para tonalidades vermelhas, à

exceção da solução hidroalcoólica com os cubos de madeira de carvalho em que ainda se registou valores negativos. Os valores de  $b^*$ , à exceção da solução hidroalcoólica com os cubos de madeira de carvalho português em que se observou uma diminuição da tonalidade amarela, apresentaram uma evolução gradual da tonalidade amarela. Observou-se também um aumento da saturação ( $C^*$ ) e da tonalidade ( $\Delta H$ ).

Assim, observou-se que em conformidade com os valores registados nas XXXX, as diferentes madeiras utilizadas apresentam ter influência nas características cromáticas no vinho tinto utilizado.

De acordo com a análise estatística realizada, verifica-se que a utilização de madeira não tostada influencia as características cromáticas uma vez que existem diferenças significativas em termos individuais para este parâmetro.

A Figura 14 mostra a evolução dos teores de fenóis totais, fenóis flavonóides e de fenóis não flavonóides, da amostra de um vinho tinto conservado em contacto com as diferentes espécies de madeiras estudadas.



**Figura 14.** Evolução das concentrações registadas de fenóis totais, fenóis flavonóides, fenóis não flavonóides e pigmentos totais num vinho tinto após o processo de conservação (20 e 40 dias) em contacto com os diferentes fragmentos de madeira. Valores com letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey.

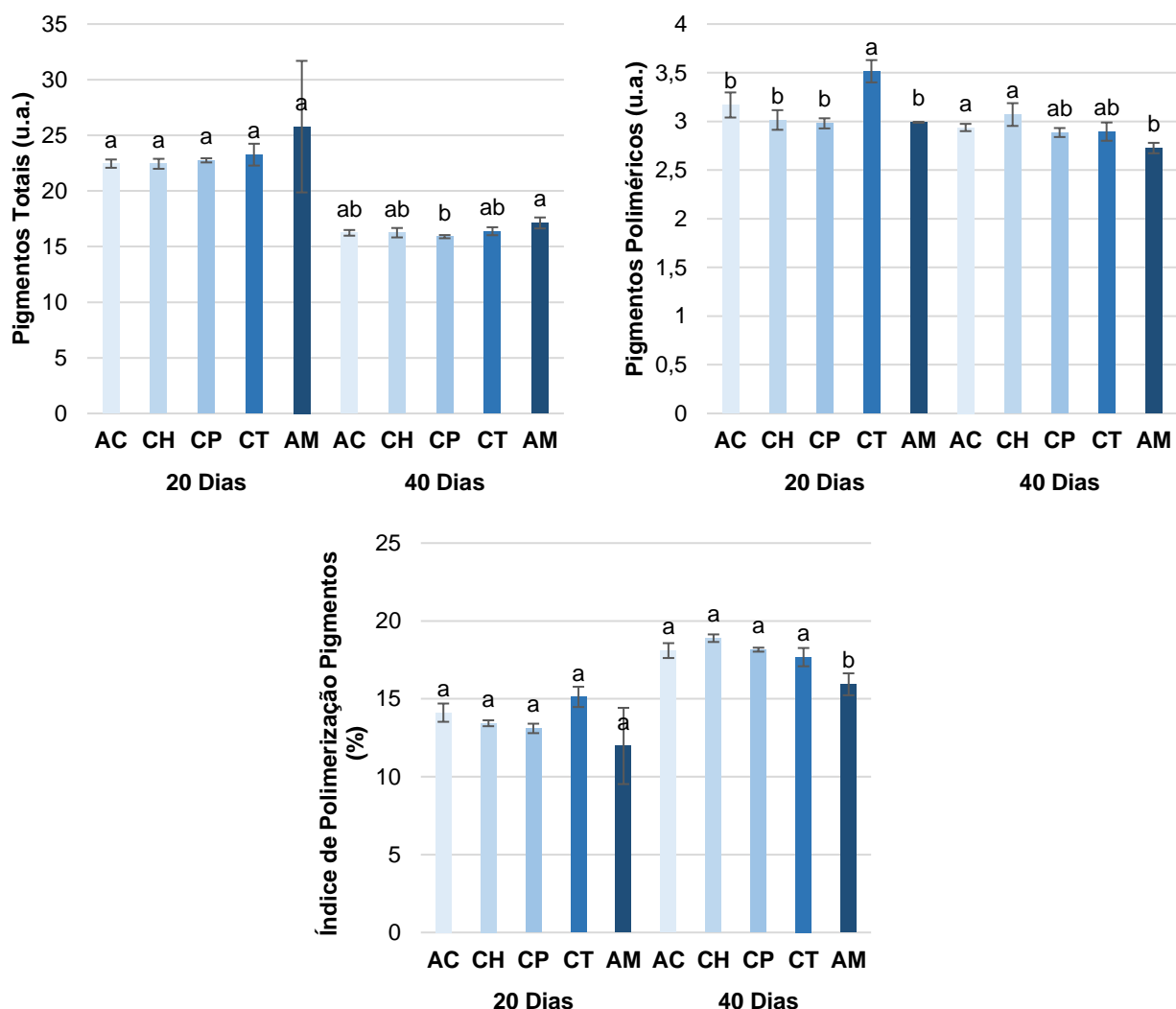
Legenda: AM – Amostra de vinho tinto sem madeira (controlo); CP – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho português; CH – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho húngaro; AC – Amostra de vinho tinto com madeira de acácia; CT – Amostra de vinho tinto com madeira de castanheiro.

Os resultados mostraram que, entre todos os vinhos, existem diferenças quantitativas apreciáveis para estes parâmetros. No geral, tanto os fenóis totais como os fenóis flavonóides, apresentaram uma tendência para um aumento dos seus teores médios. Tal como reportado em diversos estudos, esta evolução pode ser explicada pela libertação de polifenóis presentes na madeira para o vinho. (Jordão *et al.*, 2007, 2016; Sanz *et al.*, 2010a; Madrera *et al.*, 2010; Garcia *et al.*, 2012; Castro-Vázquez *et al.*, 2013). No caso da amostra de vinho sem madeira, tal como reportado por vários autores, houve oscilações nos teores de fenóis durante o tempo de conservação (Gómez e Gonzales, 1995; Coninck *et al.*, 2006). Há um elevado incremento dos fenóis totais e dos flavonóides no vinho tinto com os cubos de madeira de castanheiro, seguidas por carvalho húngaro, acácia, e carvalho português, respetivamente.

No que diz respeito aos fenóis não flavonóides, houve uma oscilação durante o tempo de conservação. Observou-se de uma maneira geral que, aos 20 dias de conservação, o teor de não flavonóides atingiu o seu máximo, em cada amostra, seguindo-se de uma diminuição verificada aos 40 dias. O vinho conservado em contacto com a madeira de carvalho português foi o que mais se destacou, sendo que o mesmo se observou na solução modelo.

De acordo com a análise estatística realizada, verifica-se que a utilização de madeira não tostada tem influência sobre o teor em fenóis totais, fenóis flavonóides e fenóis não flavonóides, uma vez que existem diferenças significativas em termos individuais para cada um dos parâmetros analisados.

A Figura 15 mostra a evolução dos teores de pigmentos totais, pigmentos poliméricos, e índice de polimerização dos pigmentos, da amostra de um vinho tinto conservado em contacto com as diferentes espécies de madeiras estudadas.



**Figura 15.** Evolução dos teores registados em pigmentos totais, pigmentos poliméricos e índice de polimerização dos pigmentos, num vinho tinto após o processo de conservação (20 e 40 dias) em contacto com os diferentes fragmentos de madeira. Valores com letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey.

Legenda: AM – Amostra de vinho tinto sem madeira (controlo); CP – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho português; CH – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho húngaro; AC – Amostra de vinho tinto com madeira de acácia; CT – Amostra de vinho tinto com madeira de castanheiro.

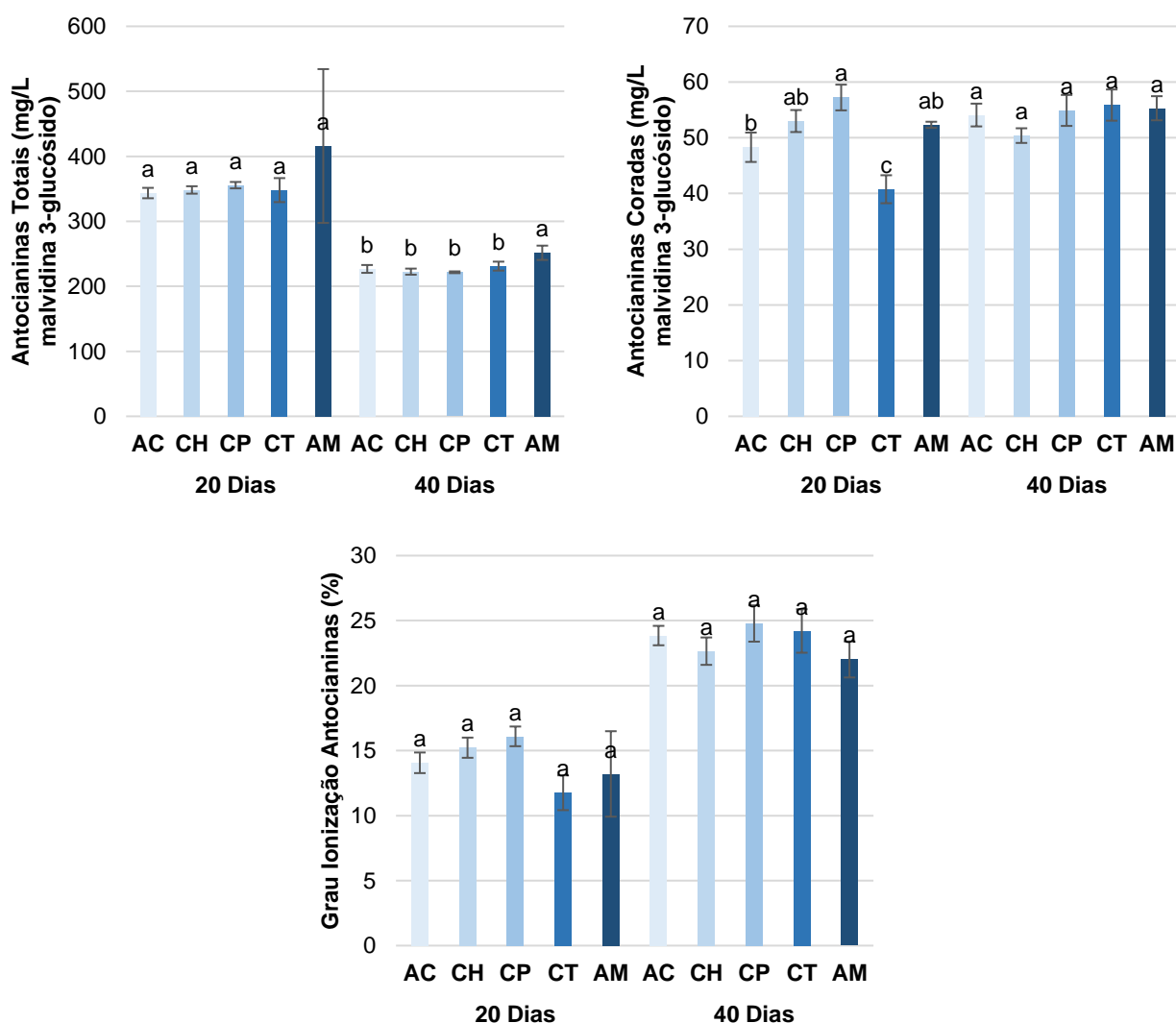
O teor de pigmentos totais, ao fim dos 40 dias de conservação, observou-se uma diminuição geral dos valores registados entre todas as amostras, sendo que a amostra tratada com os cubos de carvalho português revela o valor mais baixo. Os valores observados podem ser explicados através da observação nos valores registados nos fenóis flavonóides e nas antocianinas totais. Em que, devido à sua capacidade em

atuarem como co-pigmentos flavonóis-antocianinas contribuem para uma maior estabilização da cor do vinho tinto (Gómez-Cordovés *et al.*, 1995; Price *et al.*, 1995; Haselgrove *et al.*, 2000; Boulton, 2001; Monagas *et al.*, 2005).

Os pigmentos poliméricos, juntamente com a intensidade da cor e antocianinas totais, estão diretamente relacionados com o parâmetro da cor. Segundo a literatura, durante o processo de envelhecimento, as antocianinas passam por uma série de processos, em que se observa um aumento do teor em pigmentos poliméricos e, conseqüentemente, uma diminuição em antocianinas monoméricas (Ribéreau-Gayón *et al.*, 2003), contribuindo assim para um aumento da tonalidade e estabilidade e intensidade da cor (Pérez-Magariño *et al.*, 2004). Os pigmentos poliméricos são essencialmente antocianinas polimerizadas e polímeros de antocianinas e taninos condensados. Assim, à semelhança da intensidade da cor, os pigmentos poliméricos apresentam diferenças estatísticas significativas entre as amostras analisadas.

O índice de polimerização dos pigmentos é importante na estabilização da cor do vinho, protegendo as antocianinas da oxidação ou, de outras modificações químicas (Jackson, 2008), pelo que estes compostos são menos suscetíveis à falta de cor. De acordo com Somers e Evans (1977), o Índice de Polimerização dos Pigmentos representa a proporção da cor devida aos pigmentos poliméricos. No geral, após os 40 dias de conservação, este índice apresentou uma alta percentagem, com valores a rondar os 17 a 18% na maioria dos vinhos. Com base na leitura efetuada, as amostras apresentam um baixo teor de antocianinas totais, o que pode ser explicado pelas características intrínsecas das madeiras, que, apresenta os taninos e antocianinas de forma combinada. Estatisticamente, há diferenças significativas entre as amostras das situações analisadas aos 40 dias de conservação.

A Figura 16 mostra a evolução dos teores de antocianinas totais, antocianinas coradas e grau de ionização das antocianinas, da amostra de um vinho tinto conservado em contacto com as diferentes espécies de madeiras estudadas.



**Figura 16.** Evolução dos teores registados em antocianinas totais, antocianinas coradas e grau de ionização das antocianinas, num vinho tinto após o processo de conservação (20 e 40 dias) em contacto com os diferentes fragmentos de madeira. Valores com letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey.

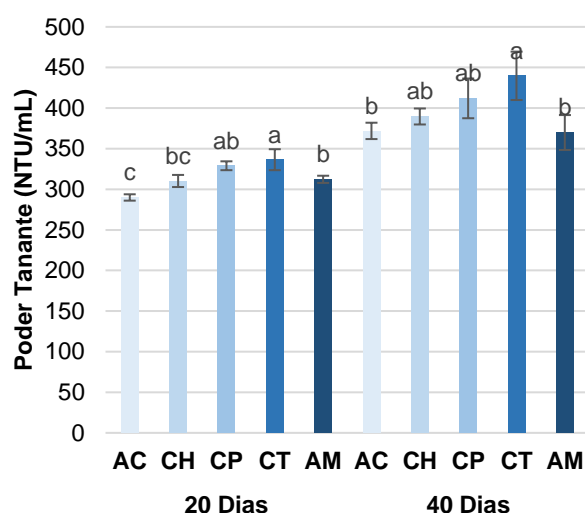
Legenda: AM – Amostra de vinho tinto sem madeira (controlo); CP – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho português; CH – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho húngaro; AC – Amostra de vinho tinto com madeira de acácia; CT – Amostra de vinho tinto com madeira de castanheiro.

Durante o envelhecimento dos vinhos tintos, há uma diminuição da concentração de antocianinas, responsáveis pelas tonalidades vermelho granada, sendo deslocadas progressivamente, e irreversivelmente, para pigmentos poliméricos mais estáveis que aumentam nos vinhos tintos, geralmente acompanhada por uma tendência para tonalidades amarelo-laranja (Somers, 1971; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006; Jackson,

2008; Waterhouse *et al.*, 2016; Jordão e Ricardo da Silva, 2019). Contribuindo assim para um aumento da tonalidade, intensidade e estabilidade da cor (Pérez-Magariño *et al.*, 2004). Observa-se que há uma diminuição dos teores de antocianinas totais entre as diferentes amostras analisadas após os 20 e 40 dias de conservação. A amostra conservada com a madeira de carvalho português é a que regista o valor mais baixo. Observam-se diferenças estatísticas aos 40 dias de conservação, verifica-se que a utilização de madeira não tostada influencia o parâmetro em questão. Relativamente às antocianinas coradas, ao longo dos 40 dias de experiência, houveram oscilações.

Através da literatura, sabe-se que o grau de ionização das antocianinas reflete a percentagem de antocianinas presentes no vinho como forma de catião flavílio, e, os valores variam entre 10 e 30 % nos vinhos jovens (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998). Observou-se essa evidência em todas as modalidades. De um modo geral, há um aumento do grau de ionização ao longo dos 40 dias de conservação. A amostra conservada com a madeira de carvalho português é a que regista o valor mais alto. Estatisticamente não se observaram diferenças significativas.

A Figura 17 mostra a evolução do teor do poder tanante, da amostra de um vinho tinto conservado em contacto com as diferentes espécies de madeiras estudadas.

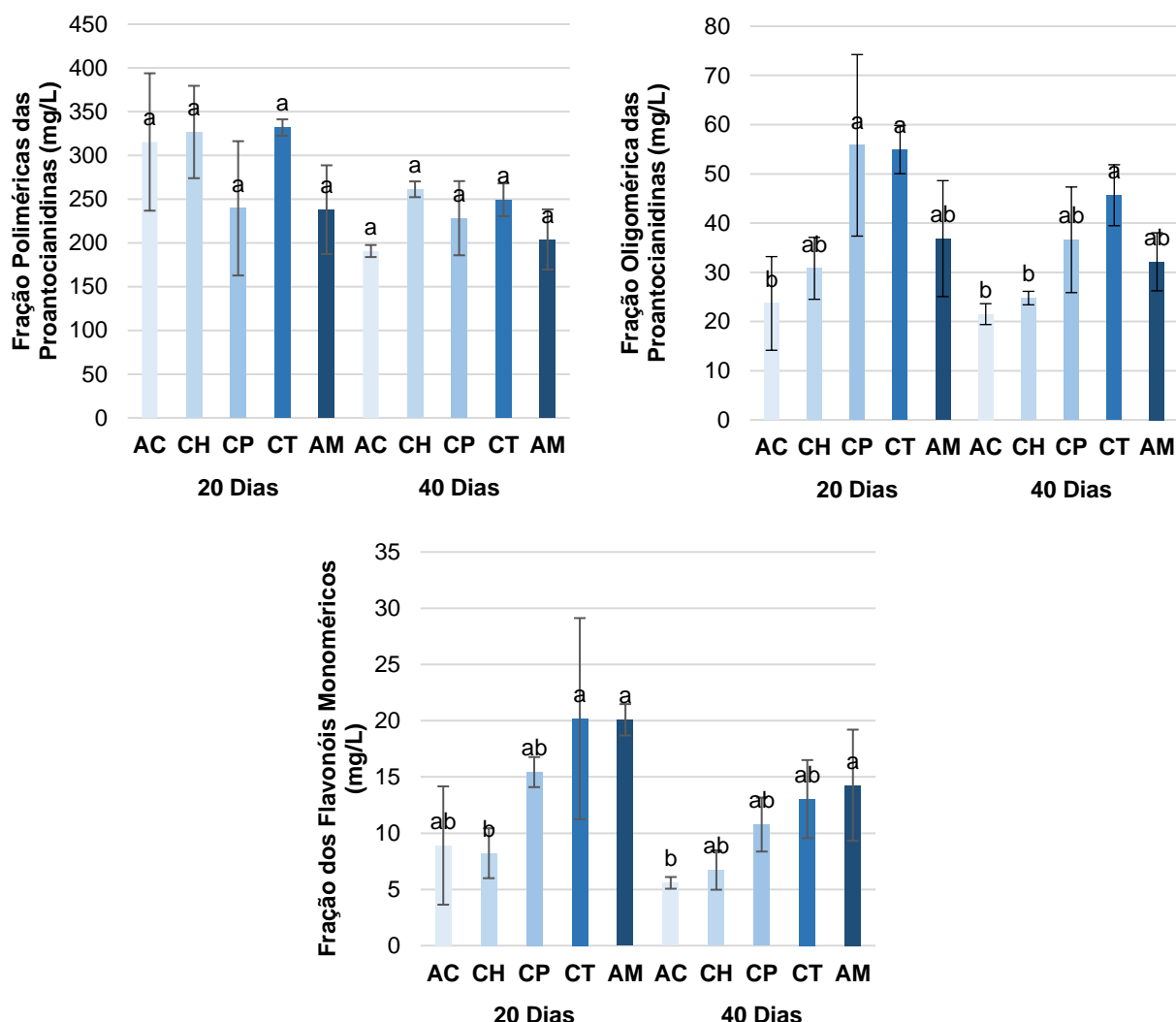


**Figura 17.** Evolução do teor registado do poder tanante, num vinho tinto após o processo de conservação (20 e 40 dias) em contacto com os diferentes fragmentos de madeira. Valores com letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey.

Legenda: AM – Amostra de vinho tinto sem madeira (controlo); CP – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho português; CH – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho húngaro; AC – Amostra de vinho tinto com madeira de acácia; CT – Amostra de vinho tinto com madeira de castanheiro.

O poder tanante representa a expressão da tanicidade de um vinho, nomeadamente da capacidade de alguns compostos fenólicos, como os taninos, em interagirem com proteínas influenciando o carácter adstringente do vinho (De Freitas e Mateus, 2001). Observa-se uma tendência do aumento da concentração do poder tanante ao longo do tempo de conservação. De entre as amostras, o vinho tinto conservado com castanheiro foi o que apresentou o maior valor registado após os 40 dias de conservação. Assim, o vinho tinto conservado em contacto com madeira de castanheiro sugere uma perceção mais adstringente, quando comparada com as outras espécies de madeira. De acordo com a análise estatística realizada, verifica-se que a utilização de madeira não tostada influencia o teor do poder tanante uma vez que existem diferenças significativas.

A Figura 18 mostra a evolução do teor de proantocianidinas em função do seu grau de polimerização.



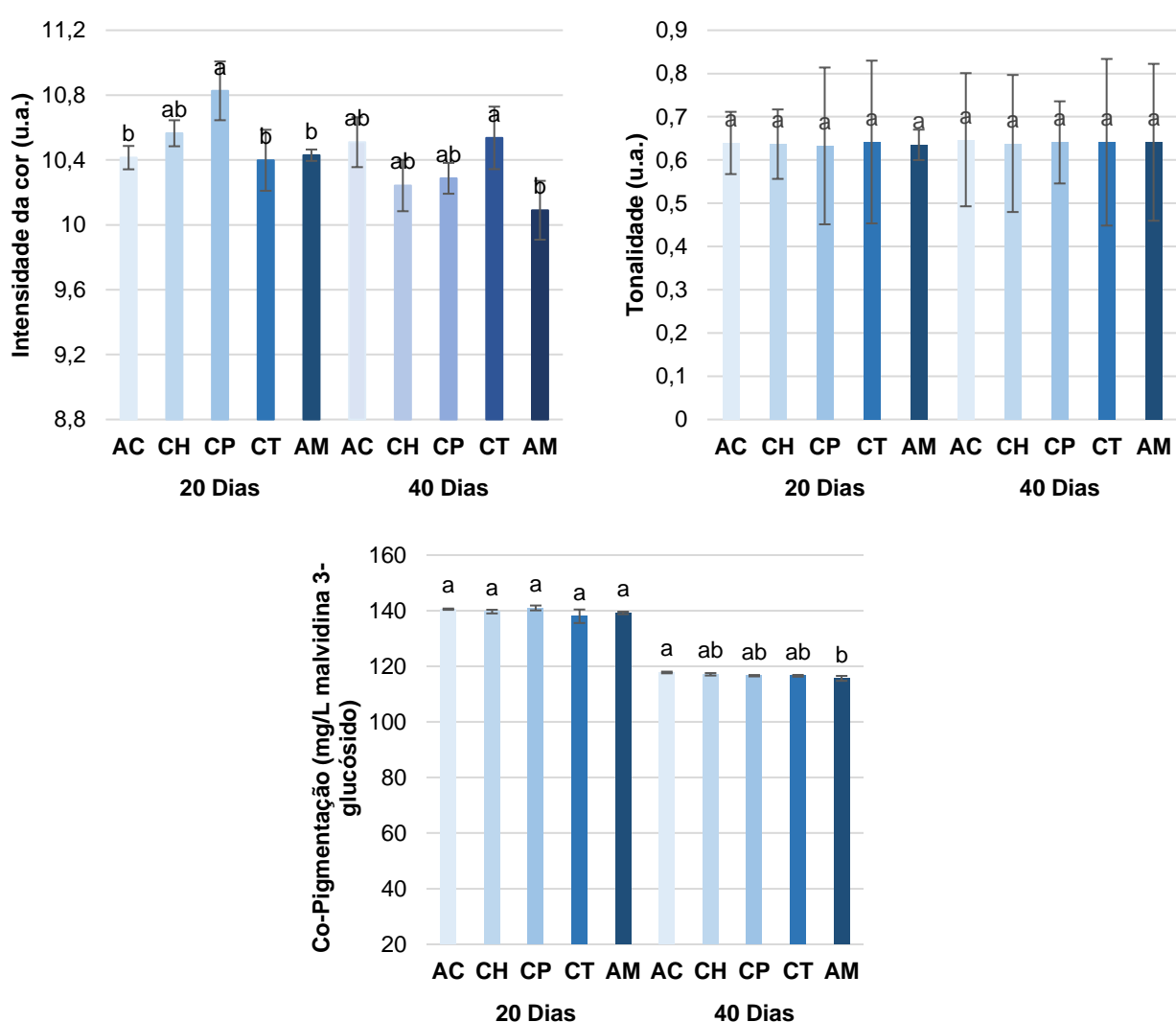
**Figura 18.** Evolução dos teores registados de proantocianidinas num vinho tinto após o processo de conservação (20 e 40 dias) em contacto com os diferentes fragmentos de madeira. Valores com letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey.

Legenda: AM – Amostra de vinho tinto sem madeira (controlo); CP – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho português; CH – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho húngaro; AC – Amostra de vinho tinto com madeira de acácia; CT – Amostra de vinho tinto com madeira de castanheiro.

As proantocianidinas estão presentes essencialmente em formas poliméricas (60 a 80%), seguidas por formas oligoméricas (15 a 30%) enquanto que as formas monoméricas representam menos de 10% (Sun *et al.*, 2001; Jordão e Ricardo da Silva, 2019). A reação com as antocianinas tem um efeito de inibição de polimerização adicional e, portanto, leva ao surgimento de moléculas oligoméricas em vez de poliméricas reduzindo a adstringência (Cheynier 2005; Morata *et al.*, 2019a e Pfahl *et al.*, 2021). Nos taninos poliméricos, com o aumento do peso molecular há um aumento da adstringência (Chira, Jourdes, Teissedre, 2012; Pfahl *et al.*, 2021). Em conformidade

com os valores registados na variante “poder tanante”, o vinho tinto conservado com castanheiro foi o que apresentou os maiores valores registados após os 40 dias de consevação nos diferentes graus de polimerização, o que pode sugerir numa perceção mais adstringente, quando comparada com as outras espécies de madeira. De acordo com a análise estatística realizada, verifica-se que a utilização de madeira não tostada influencia o teor de proantocianidinas em função do seu grau de polimerização uma vez que existem diferenças significativas.

A Figura 19 mostra a evolução da intensidade da cor, tonalidade e co-pigmentação da amostra de um vinho tinto conservado em contacto com as diferentes espécies de madeiras estudadas.



**Figura 19.** Evolução da intensidade da cor, tonalidade e co-pigmentação num vinho tinto após o processo de em contacto com os diferentes fragmentos de madeira. Valores com letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey.

Legenda: AM – Amostra de vinho tinto sem madeira (controlo); CP – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho português; CH – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho húngaro; AC – Amostra de vinho tinto com madeira de acácia; CT – Amostra de vinho tinto com madeira de castanheiro.

A co-pigmentação representa um papel importante na estabilidade dos pigmentos monoméricos e determina a quantidade potencial de pigmentos poliméricos que podem ser formados durante o envelhecimento, sendo que em vinhos jovens, 30 a 50% da cor pode ser atribuída a efeitos de co-pigmentação (Boulton, 2001). A interação da co-pigmentação com outros compostos fenólicos ou a auto-associação podem explicar a estabilização das antocianinas e consequente estabilização da cor dos vinhos tintos em condições de envelhecimento em contacto com madeira (Jordão *et al.*, 2006). Evidenciou-se uma tendência da diminuição da co-pigmentação ao longo dos 40 dias de conservação, em todas as amostras. Trata-se de vinhos jovens, o que poderá dar a entender que não houve reações significativas de co-pigmentação e/ou associações covalentes entre os compostos fenólicos com a formação de estruturas maiores e mais complexas.

Uma das principais alterações que advêm do envelhecimento em contacto com madeira tem a ver com a cor. Os pigmentos formados durante a maturação de um vinho em contacto com madeira podem contribuir para um aumento na intensidade da cor (Jordão *et al.*, 2006a). Apenas os vinhos com madeira de acácia e castanheiro seguem este pressuposto, enquanto que nos restantes houve a ocorrência de oscilações. No entanto, embora existam diferenças estatísticas significativas entre as madeiras utilizadas, esta diferença não é tão grande para ser percebida pelo olho humano, como pode ser visto pela análise sensorial efetuada, onde apenas o vinho com madeira de carvalho português se encontraram diferenças significativas. De uma forma prática, esta evolução da intensidade da cor não é significativa.

Em relação à tonalidade da cor, parâmetro que permite caracterizar a cor, este parâmetro não apresentou diferenças significativas entre todos os vinhos, o que pode significar que o vinho não evoluiu para uma cor amarela predominante sobre uma cor vermelha.

A Tabela 10 mostra os resultados obtidos da análise CieLab após o processo de conservação de um vinho tinto em contacto com os diferentes cubos de madeira.

**Tabela 10.** Valores médios dos parâmetros CIELab de um vinho tinto após o processo de conservação (20 e 40 dias) em contacto com os diferentes fragmentos de madeira, em relação à amostra de vinho tinto inicial. Valores com letras diferentes indicam que diferenças estatisticamente significativas foram detetadas com o teste de Tukey.

Tempo Conservação (dias)	Vinho	L*	a*	b*	C*	$\Delta H^*$	$\Delta E^*$
20	AM	70.69 ± 0.24a	31.49 ± 0.11a	-0.5 ± 5.41E-02b	31.5 ± 0.11b	1.56 ± 0.019b	2.23 ± 5.39E-02b
	CP	69.4 ± 0.27b	33.16 ± 0.11b	-0.1 ± 2.20E-02a	33.16 ± 0.11a	2.01 ± 3.05E-02a	4.2 ± 9.57E-02a
	CH	70.46 ± 0.31a	31.67 ± 0.10a	-0.68 ± 1.06E-02c	31.68 ± 0.10b	1.39 ± 4.58E-02c	2.34 ± 0.17b
	AC	70.56 ± 0.29a	31.64 ± 0.14a	-0.58 ± 5.03E-02bc	31.65 ± 0.13b	1.49 ± 0.02b	2.33 ± 6.82E-02b
	CT	70.55 ± 0.34a	31.62 ± 0.12a	-0.83 ± 3.71E-02d	31.63 ± 0.12b	1.24 ± 4.26E-02d	2.18 ± 0.13b
40	AM	69.86 ± 0.37a	34.74 ± 6.54E-02d	0.71 ± 6.96E-02b	34.75 ± 6.45E-02d	1.2 ± 0.12a	3.59 ± 0.08b
	CP	68.91 ± 0.39a	35.9 ± 4.35E-02a	1.29 ± 0.14a	35.92 ± 3.86E-02c	1.34 ± 0.14a	3.12 ± 0.14c
	CH	69.4 ± 0.47a	35.09 ± 5.12E-02c	0.71 ± 8.68E-02b	35.09 ± 0.05a	1.39 ± 7.21E-02a	3.87 ± 0.20ab
	AC	69.17 ± 0.41a	34.81 ± 8.07E-02d	0.73 ± 3.13E-02b	34.82 ± 8.01E-02b	1.6 ± 0.25a	3.86 ± 0.21ab
	CT	68.88 ± 0.45a	35.28 ± 6.56E-02b	0.46 ± 3.67E-02c	35.28 ± 6.51E-02d	1.31 ± 3.61E-02a	4.26 ± 0.18a

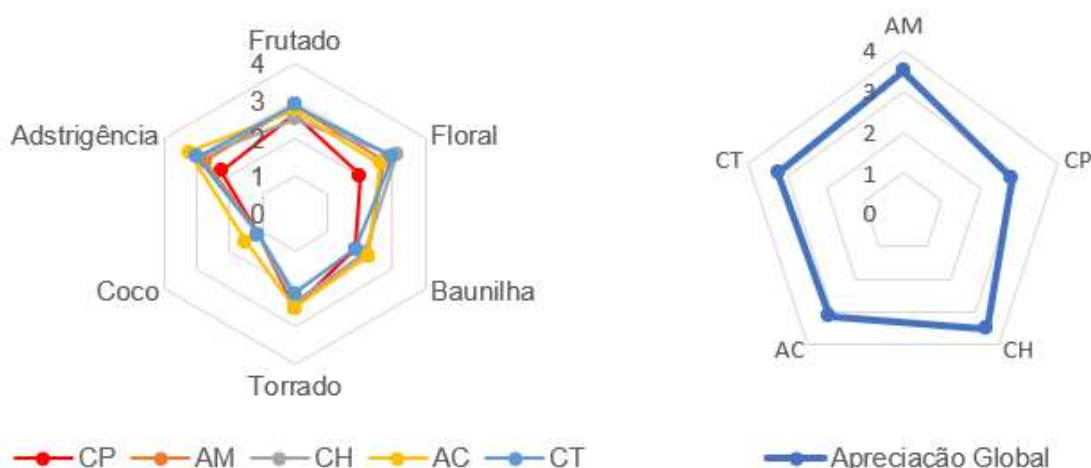
Legenda: AM – Amostra de vinho tinto sem madeira (controlo); CP – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho português; CH – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho húngaro; AC – Amostra de vinho tinto com madeira de acácia; CT – Amostra de vinho tinto com madeira de castanheiro.

Os resultados são muito semelhantes entre as amostras analisadas. Observou-se de uma maneira geral, que em todos os vinhos tintos há uma diminuição da Luminosidade (L\*) e, uma tendência para o aumento da tonalidade vermelha (a\*). Os valores de b\* numa fase inicial apresentavam valores negativos sendo ao longo do ensaio alterados para positivos, o que pode indicar que a componente azul foi progressivamente alterada para tonalidades amarelas destes vinhos. Observou-se um aumento da saturação (C\*) ao longo do tempo, bem como da tonalidade ( $\Delta H^*$ ). Para avaliar a diferença de coloração do vinho controlo tinto inicial com os demais, analisou-se o parâmetro  $\Delta E^*$ . Conforme Cosme *et al.* (2008), duas cores podem ser distinguidas com olho humano só quando a diferença entre as cores do vinho ( $\Delta E^*$ ) é maior do que 2. Assim, dos 20 para os 40 dias de conservação, verifica-se que, quer o vinho controlo, quer os vinhos com as madeiras, apresentam uma notável diferença da cor visualmente perceptível. Verifica-se que as amostras onde visualmente é mais perceptível a diferença da cor, é no vinho tinto com madeira de castanheiro.

De acordo com a análise estatística realizada, verifica-se que a utilização de madeira não tostada influencia as características cromáticas uma vez que existem diferenças significativas em termos individuais para este parâmetro.

## 2. Análise sensorial

Os resultados obtidos ao nível do perfil sensorial dos vários vinhos, após os 20 dias de conservação, são apresentados na Figura 20.



**Figura 20.** Perfis sensoriais comparativos de um vinho tinto conservado após 20 dias em contacto com diferentes cubos de madeira.

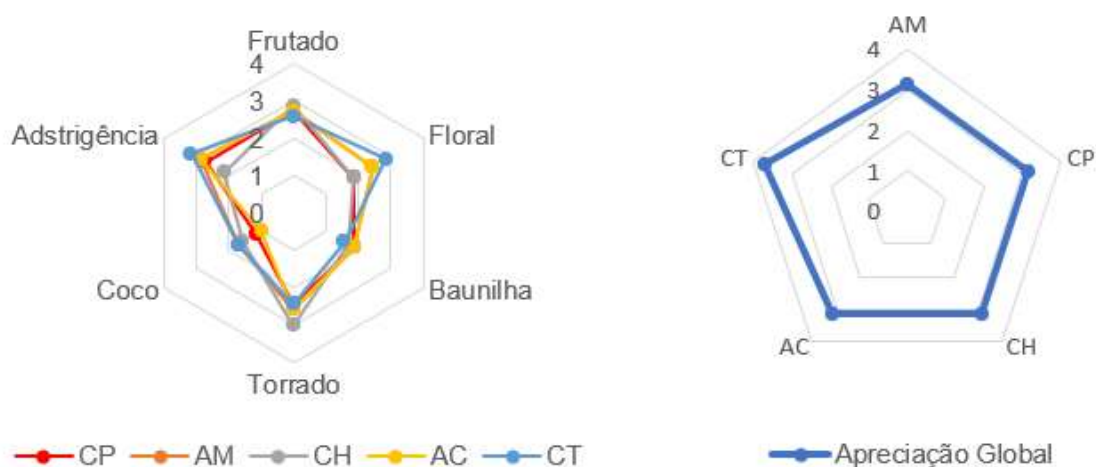
Legenda: AM – Amostra de vinho tinto sem madeira (controlo); CP – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho português; CH – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho húngaro; AC – Amostra de vinho tinto com madeira de acácia; CT – Amostra de vinho tinto com madeira de castanheiro.

Em termos de análise sensorial, no que diz respeito à avaliação do aroma, o vinho conservado com cubos de madeira de acácia foi aquele que evidenciou notas significativamente mais intensas dos descritores à coco. O vinho conservado com cubos de madeira de carvalho húngaro, foi aquele que evidenciou notas significativamente mais intensas dos descritores à floral, seguindo-se do vinho conservado com cubos de madeira de castanheiro. Aos demais descritores, não foi possível encontrar uma clara diferenciação tendo os mesmos apresentado pontuações muito semelhantes.

No caso dos descritores do gosto, em relação à adstringência, o grupo de provadores encontrou diferenciação no vinho tinto conservado com cubos de madeira de acácia sendo pontuado como o mais adstringente, algo que não vai ao encontro dos valores observados no parâmetro do poder tanante em que, aos 20 dias de conservação foi o que registou o valor mais baixo.

Por último, em termos da apreciação global, o painel de provadores considerou todos os vinhos conservados com fragmentos de madeira, inclusive o vinho conservado sem contacto com madeira, como tendo pontuações médias satisfatórias. Os vinhos conservados com os cubos de madeira de carvalho húngaro e a amostra de controlo, foram os que tiveram uma pontuação média mais elevada, tendo sido os vinhos preferidos pelos provadores em termos globais.

Os resultados obtidos ao nível do perfil sensorial dos vários vinhos, após os 40 dias de conservação, são apresentados na Figura 21.



**Figura 21.** Perfis sensoriais comparativos de um vinho tinto conservado após 40 dias em contacto com diferentes cubos de madeira.

Legenda: AM – Amostra de vinho tinto sem madeira (controlo); CP – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho português; CH – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho húngaro; AC – Amostra de vinho tinto com madeira de acácia; CT – Amostra de vinho tinto com madeira de castanheiro.

Em termos de análise sensorial, no que diz respeito à avaliação do aroma, o vinho conservado com cubos de madeira de carvalho húngaro foi aquele que evidenciou notas significativamente mais intensas dos descritores à frutado e torrado. O vinho conservado com cubos de madeira de castanheiro, foi aquele que evidenciou notas significativamente mais intensas dos descritores à floral. Aos demais descritores, não foi possível encontrar uma clara diferenciação tendo os mesmos apresentado pontuações muito semelhantes.

No caso dos descritores do gosto, em relação à adstringência, o grupo de provadores encontrou diferenciação no vinho tinto conservado com cubos de madeira de castanheiro, algo que vai ao encontro do observado no parâmetro do poder tanante em que, aos 40 dias de conservação foi o que registou o valor mais elevado.

Por último, em termos da apreciação global, o painel de provadores considerou todos os vinhos conservados com fragmentos de madeira, inclusive o vinho conservado sem contacto com madeira, como tendo pontuações médias satisfatórias. O vinho conservado com os cubos de madeira de castanheiro, foi o que teve uma pontuação média mais elevada, tendo sido o vinho preferido pelos provadores em termos globais.

De uma maneira geral, após uma análise estatística efetuada (Ver Anexos), o atributo “floral” foi o que apresentou diferenças estatísticas significativas, na prova ocorrida relativamente aos vinhos com 20 dias de conservação. Relativamente ao atributo “apreciação global”, não houve diferenças estatísticas significativas de entre todos os vinhos analisados, na pontuação dos provadores.

## V. Conclusões e Perspetivas futuras

Neste estudo, o objetivo foi obter tanto quanto possível, o conhecimento da influência da utilização de cubos de madeira não tostadas de diferentes espécies botânicas nas características de um vinho tinto.

Aos 20 dias de conservação, destaca-se os vinhos conservados com madeira de castanheiro e de carvalho português. No vinho tinto com madeira de carvalho português foi registado os maiores valores nos parâmetros fenóis não flavonóides, antocianinas totais, antocianinas coradas, grau de ionização das antocianinas, co-pigmentação e intensidade da cor. No vinho tinto com madeira de castanheiro foi registado os maiores valores nos parâmetros pigmentos poliméricos, pigmentos totais, índice de polimerização dos pigmentos, poder tanante, fenóis totais, fenóis flavonóides e proantocianidas em função do seu grau de polimerização.

Aos 40 dias de conservação destaca-se sobretudo o vinho conservado com madeira de castanheiro, revelou os valores mais elevados para a maioria dos parâmetros, tais como fenóis totais, fenóis flavonóides, fenóis não flavonóides, intensidade da cor e co-pigmentação.

Através da análise ANOVA, aos 20 dias de conservação, não se observou diferenças estatísticas nos parâmetros pigmentos totais, índice de polimerização dos pigmentos, co-pigmentação, antocianinas totais, grau de ionização das antocianinas e fração poliméricas das proantocianidinas, ou seja, as médias não são suficientemente diferentes para considerarmos que a utilização das madeiras estudadas têm repercussões nos respetivos parâmetros. Aos 40 dias de conservação, não se observou através da análise ANOVA diferenças estatísticas nos parâmetros grau de ionização das antocianinas, antocianinas coradas e variação da tonalidade ( $\Delta H^*$ ).

Nas soluções hidroalcoólicas, destaca-se a solução com madeira de castanheiro, tanto aos 20 dias como aos 40 dias de conservação em todos os parâmetros estudados, fenóis totais, fenóis flavonóides e fenóis não flavonóides.

Da análise sensorial, o vinho conservado com os cubos de madeira de castanheiro, foi o que teve uma pontuação média significativamente mais elevada, tendo sido o vinho preferido pelos provadores em termos globais.

O contínuo estudo da influência da utilização de madeiras não tostadas deve ser realizado. Fatores como, por exemplo, concentração e tipo de fragmento de madeira a utilizar e, a aplicação de tempos de armazenamento mais prolongados deverão ter

influência nas características de um vinho tinto. A determinação dos taninos elágicos e das antocianinas monoméricas individuais quantificado por HPLC, bem como a componente aromática são análises que outros investigadores podem vir a aprofundar.

## VI. Referências Bibliográficas

**Aiken, J. W., e Noble, A. C. (1984).** Composition and sensory properties of Cabernet Sauvignon wine aged in French versus American oak barrels. *VITIS-Journal of Grapevine Research*, **23**(1): 27-36.

**Alañón, M. E., Castro-Vázquez, L., Díaz-Maroto, M. C., e Pérez-Coello, M. S. (2012).** Aromatic potential of *Castanea sativa* Mill. compared to *Quercus* species to be used in cooperage. *Food Chemistry*, **130**(4): 875-881, doi: 10.1016/j.foodchem.2011.07.111.

**Alañón, M. E., Castro-Vázquez, L., Díaz-Maroto, M. C., Hermosín-Gutiérrez, I., Gordon, M. H., e Pérez-Coello, M. S. (2011).** Antioxidant capacity and phenolic composition of different woods used in cooperage. *Food Chemistry*, **129**(4): 1584-1590, doi: 10.1016/j.foodchem.2011.06.013.

**Alañón, M. E., Marchante, L., Alarcón, M., Díaz-Maroto, I. J., Pérez-Coello, S., e Díaz-Maroto, M. C. (2018).** Fingerprints of acacia aging treatments by barrels or chips based on volatile profile, sensorial properties, and multivariate analysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **98**(15): 5795-5806, doi: 10.1002/jsfa.9129.

**Alañón, M. E., Schumacher, R., Castro-Vázquez, L., Díaz-Maroto, I. J., Díaz-Maroto, M. C., e Pérez-Coello, M. S. (2013).** Enological potential of chestnut wood for aging Tempranillo wines part I: Volatile compounds and sensorial properties. *Food research international*, **51**(1): 325-334, doi: 10.1016/j.foodres.2012.12.007.

**Amarowicz, R. e Janiak, M. (2019).** Hydrolysable Tannins. In: Varelis P., Melton L., Shahidi F., eds. *Encyclopedia of Food Chemistry Volume I*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, pp337-343.

**Ansell, M. (2015).** *Wood composites*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, pp250-273.

**Baderschneider B, Winterhalter P. (2001).** Isolamento e caracterização de novos benzoatos, cinamatos, flavonóides e lignanas de vinho Riesling e triagem para atividade antioxidante *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**(6): 2788-2798, doi: 10.1021/jf010396d.

**Bautista-Ortín, A.B.; Lencina, A.G.; Cano-López, M.; Pardo-Mínguez, F.; López-Roca, J.M.; Gómez-Plaza, E. (2008).** The use of oak chips during the ageing of a red wine in stainless steel tanks or used barrels: Effect of the contact time and size of the

oak chips on aroma compounds. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, **14**(2): 63-70, doi: 10.1111/j.1755-0238.2008.00008.x.

**Boulton R. (2001).** The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A critical review. *American Journal of Enology and Viticulture*. **52**(2): 67-87.

**Brouillard, R. (1982).** Chemical structure of anthocyanins. In: Markakis, P. ed. *Anthocyanins as food colors*. US, New York: Academic Press, 1-40.

**Cabrita, M. J., Ricardo da Silva, J., e Laureano, O. (2003).** Os compostos polifenólicos das uvas e dos vinhos. *I Seminário Internacional De Vitivinicultura*.

**Cadahia Fernandez, E., e Fernández de Simón, B. (2004).** Utilización de roble español en el envejecimiento de vinos. Comparación con roble francés y americano. *INIA: Madrid*, pp1-36.

**Cadahía, E., Fernández de Simón, B., e Jalocha, J. (2003).** Volatile compounds in Spanish, French, and American oak woods after natural seasoning and toasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**(20): 5923-5932, doi: 10.1021/jf0302456.

**Cadahía, E., Fernández de Simón, B., Poveda, P., e Sanz, M. (2008).** Use of *Quercus pyrenaica* Willd. from Castilla-León (Spain) for wine aging. Comparison to French and American oak wood]. *Monografías INIA. Serie Forestal (España)*.

**Cadahía, E., Varea, S., Muñoz, L., Fernández de Simón, B., e García-Vallejo, M. C. (2001).** Evolution of ellagitannins in Spanish, French, and American oak woods during natural seasoning and toasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**(8): 3677-3684, doi: 10.1021/jf010288r.

**Caldeira, I., Anjos, O., Portal, V., Belchior, A. P., e Canas, S. (2010).** Sensory and chemical modifications of wine-brandy aged with chestnut and oak wood fragments in comparison to wooden barrels. *Analytica chimica acta*, **660**(1-2): 43-52, doi: 10.1016/j.aca.2009.10.059.

**Caldeira, I., Bruno de Sousa, R., Pedro Belchior, A. e Cristina, M. C. (2008).** A sensory and chemical approach to the aroma of wooden aged Lourinhã wine brandy. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, **23**(2): 97-110.

**Caldeira, I., Clímaco, M. C., Bruno de Sousa, R. e Belchior, A. P. (2006).** Volatile composition of oak and Chestnut woods used in brandy ageing: modification induced by heat treatment. *Journal of Food Engineering*, **76**: 202-211.

**Canas, S., Leandro, M. C., Spranger, M. I., e Belchior, A. P. (1999).** Low molecular weight organic compounds of chestnut wood (*Castanea sativa* L.) and corresponding aged brandies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47**(12): 5023-5030, doi: 10.1021/jf9900480.

**Canas, S., Grazina, N., Spranger, M. I. e Belchior, A. P. (2000).** Modelisation of heat treatment of Portuguese oak wood (*Quercus pyrenaica* Willd). Analysis of the behaviour of low molecular weight phenolic compound. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, **15**: pp75-94.

**Canas, S., Belchior, A. P., Falcão, A., Gonçalves, J. A. Spranger, M. I. e Bruno de Sousa, R. (2007).** Effect of heat treatment on the thermal and chemical modifications of oak and chestnut wood used in brandy ageing. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, **22**: 5-14.

**Canas, S. e Caldeira, I. (2011).** Chestnut Wood: A Sustainable Alternative for the Aging of Wine Brandies. In: Medina, D. e Laine, A., eds. *Food Quality – Control, Analysis and Consumer Concerns*. New York, US: Nova Science Publishers, pp181-228.

**Canas, S. e Caldeira, I. (2015).** Utilização de Madeiras em Enologia. In: Curvelo-Garcia, A., e Barros, P., eds. *Química Enológica - métodos analíticos. Avanços recentes no controlo da qualidade de vinhos e de outros produtos vitivinícolas*. Porto, Portugal: Publindustria, pp567-620.

**Canas, S., Caldeira, I., Belchior, A.P., Spranger, M.I., Clímaco, M.C. e Bruno-de-Sousa, R. (2018)** *Chestnut Wooden Barrels for the Ageing of Wine Spirits*; OIV: París, France, pp1–16.

**Cano-Lopez, M., Bautista-Ortin, A.B., Pardo-Minguez, F., Lopez-Roca, J.M. e 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. *Journal of food quality*, **31**(5): 645-660, doi: 10.1111/j.1745-4557.2008.00226.x.

**Carpaena, M., Pereira, A. G., Prieto, M. A., e Simal-Gandara, J. (2020).** Wine aging technology: Fundamental role of wood barrels. *Foods*, **9**(9): 1160, doi: 10.3390/foods9091160.

**Carvalho A. (1997).** *Madeira Portuguesas. Estrutura Anatómica. Propriedades. Utilizações*, Vol.II, p415. Instituto Florestal, Lisboa.

**Castillo-Muñoz, N., Gómez-Alonso, S., García-Romero, E., e Hermosín-Gutiérrez, I. (2007).** Flavonol profiles of *Vitis vinifera* red grapes and their single-cultivar

wines. *Journal of agricultural and food chemistry*, **55**(3): 992-1002, doi: 10.1021/jf062800k.

**Cejudo-Bastante, M. J., Vicario, A., Guillén, D. A., Hermosín-Gutiérrez, I., e Pérez-Coello, M. S. (2015).** Phenolic characterization of minor red grape varieties grown in Castilla-La Mancha region in different vinification stages. *European Food Research and Technology*, **240**(3): 595-607, doi: 10.1007/s00217-014-2360-3.

**Cerdán, T. G., e Ancín-Azpilicueta, C. (2006).** Effect of oak barrel type on the volatile composition of wine: Storage time optimization. *LWT-Food Science and Technology*, **39**(3): 199-205, doi: 10.1016/j.lwt.2005.01.009.

**Chassaing, S.; Lefevre, D.; Jacquet, R.; Jourdes, M.; Ducasse, L.; Galland, S.; Grelard, A.; Saucier, C.; Teissedre, P.L.; Dangles, O.; et al. (2010).** Physicochemical studies of new anthocyno-ellagitannin hybrid pigments: about the origin of the influence of oak C-glycosidic ellagitannins on wine color. *European Journal of Organic Chemistry*, **1**: 55-63, doi: 10.1002/ejoc.200901133.

**Chatonnet, P., Boidron, J. N., Dubourdieu, D., e Pons, M. (1994).** Evolution of oakwood polyphenolic compounds during seasoning. First results. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **28**: 337-357.

**Chatonnet, P., Boidron, J. N., e Pons, M. (1989).** Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 2e partie: évolution de certains composés en fonction de l'intensité de brûlage. *OENO One*, **23**(4): 223-250, doi: 10.20870/oenone.1989.23.4.1722.

**Chatonnet, P., Cutzach, I., Pons, M., e Dubourdieu, D. (1999).** Monitoring toasting intensity of barrels by chromatographic analysis of volatile compounds from toasted oak wood. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47**(10): 4310-4318, doi: 10.1021/jf981234t.

**Chatonnet, P., Da Silva, J. R., e Dubourdieu, D. (1997).** Influence de l'utilisation de barriques en chene sessile europeen (*Q. petraea*) ou en chene blanc americain (*Q. alba*) sur la composition et la qualit~ des vins rouges. *Rev. Fr. Oenol*, **165**: 44-48.

**Cheyrier, V. (2005).** Polyphenols in foods are more complex than often thought. *The American journal of clinical nutrition*, **81**(1): 223-229, doi: 10.1093/ajcn/81.1.223S

**Cheyrier, V., Duenas-Paton, M., Salas, E., Maury, C., Souquet, J. M., Sarni-Manchado, P., e Fulcrand, H. (2006).** Structure and properties of wine pigments and tannins. *American Journal of Enology and Viticulture*, **57**(3): 298-305.

**Cheyrier, V., e Rigaud, J. (1986).** HPLC separation and characterization of flavonols in the skins of *Vitis vinifera* var. Cinsault. *American Journal of Enology and Viticulture*, **37**(4): 248-252.

**Chinnici, F., Natali, N., Bellachioma, A., Versari, A., e Riponi, C. (2015).** Changes in phenolic composition of red wines aged in cherry wood. *LWT-Food Science and Technology*, **60**(2): 977-984, doi: 10.1016/j.lwt.2014.10.029.

**Chinnici, F., Natali, N., Sonni, F., Bellachioma, A., e Riponi, C. (2011).** Comparative changes in color features and pigment composition of red wines aged in oak and cherry wood casks. *Journal of agricultural and food chemistry*, **59**(12): 6575-6582, doi: 10.1021/jf2005518.

**Chira, K., Jourdes, M., e Teissedre, P. L. (2012).** Cabernet sauvignon red wine astringency quality control by tannin characterization and polymerization during storage. *European Food Research and Technology*, **234**(2): 253-261, doi: 10.1007/s00217-011-1627-1.

**Citron, G. (2003).** Uso del legno in enologia: specie botaniche utilizzate, anatomia e classificazione. *Informatore Agrario*, **59**(50): 69-73.

**Cosme, F., Ricardo-da-Silva, J. M., e Laureano, O. (2008).** Interactions between protein fining agents and proanthocyanidins in white wine. *Food Chemistry*, **106**(2): 536-544, doi: 10.1016/j.foodchem.2007.06.038.

**Costa, M., Fontes, L., Correia, A. C., Miljić, U. e Jordão, A. M. (2020).** Impact of oak (*Q. pyrenaica* and *Q. pubescens*) and cherry (*P. avium*) wood chip contact on phenolic composition and sensory profile evolution of red wines during bottle storage. *OENO One*, **54**(4): 1159-1181, doi: 10.20870/oeno-one.2020.54.4.4026.

**Costa, V. A. F., Mendonca, M. L., e Figueiredo, A. R. (2008).** Modeling and simulation of wetted porous thermal barriers operating under high temperature or high heat flux. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **51**(13-14): 3342-3354, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.11.033

**Czochanska, Z., Foo, L. Y., Newman, R. H., e Porter, L. J. (1980).** Polymeric proanthocyanidins. Stereochemistry, structural units, and molecular weight. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*: pp2278-2286, doi: 10.1039/P19800002278

**De Freitas, V. e Mateus, N. (2001).** Structural features of procyanidin interactions with salivary proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **49**(2): 940-945, doi: 10.1021/jf000981z.

**De Freitas, V. e Mateus, N. (2010)** Updating Wine Pigments. In Wiley-Blackwell ed. *Recent Advances in Polyphenol Research*. New Jersey, US: Hoboken, pp59–89.

**De Rosso, M., Cancian, D., Panighel, A., Dalla Vedova, A., e Flamini, R. (2009a).** Chemical compounds released from five different woods used to make barrels for aging wines and spirits: volatile compounds and polyphenols. *Wood science and technology*, **43**(5): 375-385, doi: 10.1007/s00226-008-0211-8.

**De Rosso, M., Panighel, A., Dalla Vedova, A., Stella, L., e Flamini, R. (2009b).** Changes in chemical composition of a red wine aged in acacia, cherry, chestnut, mulberry, and oak wood barrels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **57**(5): 1915-1920, doi: 10.1021/jf803161r.

**Del Alamo-Sanza, M., Nevares, I., Martínez-Gil, A., Rubio-Bretón, P., e Garde-Cerdán, T. (2019).** Impact of long bottle aging (10 years) on volatile composition of red wines micro-oxygenated with oak alternatives. *LWT – Food Science and Technology* **101**: 395-403, doi: 10.1016/j.lwt.2018.11.049.

**Di Lecce, G., Boselli, E., D'Ignazi, G., e Frega, N. G. (2013).** Evolution of phenolics and glutathione in Verdicchio wine obtained with maceration under reductive conditions. *LWT - Food Science and Technology*, **53**(1): 54-60, doi: 10.1016/j.lwt.2013.03.006.

**Diaz-Plaza, E. M., Reyero, J. R., Pardo, F., Alonso, G. L., e Salinas, M. R. (2002).** Influence of oak wood on the aromatic composition and quality of wines with different tannin contents. *Journal of agricultural and food chemistry*, **50**(9): 2622-2626, doi: 10.1021/jf010521l.

**Drinkine, J., Lopes, P., Kennedy, J. A., Teissedre, P. L., e Saucier, C. (2007).** Ethylidene-bridged flavan-3-ols in red wine and correlation with wine age. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **55**(15): 6292-6299, doi: 10.1021/jf070038w.

**Duval, C. J., Sok, N., Laroche, J., Gourrat, K., Prida, A., Lequin, S., et al. (2013).** Dry vs oaked wood: Modulating the volatile extractible fraction of oak wood by heat treatments. *Food chemistry*, **138**(1): 270-277, doi: 10.1016/j.foodchem.2012.09.117.

**Eiriz, N., Oliveira, J. S., e Clímaco, M. C. (2007).** Fragmentos de madeira de carvalho no estágio de vinhos tintos. *Ciência e técnica vitivinícola*, **22**(2): 63-71.

**Escribano-Bailón, T., Álvarez-García, M., Rivas-Gonzalo, J. C., Heredia, F. J., e Santos-Buelga, C. (2001).** Color and stability of pigments derived from the acetaldehyde-mediated condensation between malvidin 3-O-glucoside and (+)-catechin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**(3): 1213-1217, doi: 10.1021/jf001081l.

**Escribano-Bailón, T., Dangles, O., e Brouillard, R. (1996).** Coupling reactions between flavylium ions and catechin. *Phytochemistry*, **41**(6): 1583-1592, doi: 10.1016/0031-9422(95)00811-X.

**Es-Safi, N. E., Fulcrand, H., Cheynier, V., e Moutounet, M. (1999).** Studies on the acetaldehyde-induced condensation of (-)-epicatechin and malvidin 3-O-glucoside in a model solution system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47**(5): 2096-2102, doi: 10.1021/jf9806309.

**Es-Safi, N. E., Le Guernevé, C., Cheynier, V., e Moutounet, M. (2000).** New phenolic compounds obtained by evolution of (+)-catechin and glyoxylic acid in hydroalcoholic medium. *Tetrahedron Letters*, **41**(12): 1917-1921, doi: 10.1016/S0040-4039(00)00043-5.

**Fernández de Simón, B., Cadahía, E., Conde, E., e García-Vallejo, M. C. (1999a).** Ellagitannins in woods of Spanish, French and American oaks. *Holzforschung*, **53**: 147-150, doi: 10.1515/HF.1999.024.

**Fernández de Simón, B., Cadahía, E., Conde, E., e García-Vallejo, M. C. (1999b).** Evolution of phenolic compounds of Spanish oak wood during natural seasoning. First results. *Journal of agricultural and food chemistry*, **47**(4): 1687-1694, doi: 10.1021/jf9805855.

**Fernández de Simón, B., Cadahía, E., Del Álamo, M., e Nevares, I. (2010a).** Effect of size, seasoning and toasting in the volatile compounds in toasted oak wood and in a red wine treated with them. *Analytica chimica acta*, **660**(1-2): 211-220, doi: 10.1016/j.aca.2009.09.031.

**Fernández de Simón, B., Cadahía, E., Muino, I., Del Álamo, M., e Nevares, I. (2010b).** Volatile composition of toasted oak chips and staves and of red wine aged with them. *American Journal of Enology and Viticulture*, **61**(2): 157-165.

**Fernández de Simon, B., Esteruelas, E., Muñoz, Á. M., Cadahía, E., e 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): 3217-3227, doi: 10.1021/jf803463h.

**Fernández de Simon, B., M., Cadahía, E., Martínez, J., Esteruelas, E., e Muñoz, A. M. (2014a).** Polyphenolic compounds as chemical markers of wine ageing in contact with cherry, chestnut, false acacia, ash and oak wood. *Food chemistry*, **143**: 66-76, doi: 10.1016/j.foodchem.2013.07.096.

**Fernández de Simón, B., Martínez, J., Sanz, M., Cadahía, E., Esteruelas, E., e Muñoz, A. M. (2014b).** Volatile compounds and sensorial characterisation of red wine aged in cherry, chestnut, false acacia, ash and oak wood barrels. *Food chemistry*, **147**: 346-356, doi: 10.1016/j.foodchem.2013.09.158.

**Fernández de Simón, B., Sanz, M., Cadahía, E., Poveda, P., e Broto, M. (2006).** Chemical characterization of oak heartwood from Spanish forests of *Quercus pyrenaica* (Wild.). Ellagitannins, low molecular weight phenolic, and volatile compounds. *Journal of agricultural and food chemistry*, **54**(21): 8314-8321, doi: 10.1021/jf061546t.

**Fernández de Simón, B.; Cadahía, E. (2004).** *Utilización del roble español en el envejecimiento de vinos: comparación con roble francés y americano*. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria Ministerio de Educación y Ciencia: Madrid, Spain.

**Fernández-Golfín, J. I., e Cadahía, E. (1999).** Características físicas y químicas de la madera de roble en la fabricación de barricas. In *Congreso del Centro de Investigación y Desarrollo Agrícola del Gobierno de la Rioja*.

**Feuillat, F., e Keller, R. (1997).** Variability of oak wood (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* Liebl.) anatomy relating to cask properties. *American journal of enology and viticulture*, **48**(4): 502-508.

**Fulcrand, H., dos Santos, P. J. C., Sarni-Manchado, P., Cheynier, V., e Favre-Bonvin, J. (1996).** Structure of new anthocyanin-derived wine pigments. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, **1**(7): 735-739, doi: 10.1039/P19960000735.

**García, R., Soares, B., Dias, C. B., Freitas, A. M. C. e Cabrita, M. J. (2010).** Phenolic and furanic compounds of Portuguese Chestnut and French, American and Portuguese oak wood chips. *European Food Research and Technology*, **235**: 457-467.

**García-Estévez, I., Alcalde-Eon, C., Martínez-Gil, A. M., Rivas-Gonzalo, J. C., Escribano-Bailón, M. T., Nevares, I., e Del Alamo-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): 6369-6378, doi: 10.1021/acs.jafc.7b02080.

**Garde-Cerdán, T., e Ancín-Azpilicueta, C. (2006).** Review of quality factors on wine ageing in oak barrels. *Trends in Food Science e Technology*, **17**(8): 438-447, doi: 10.1016/j.tifs.2006.01.008.

**Glabasnia, A., e Hofmann, T. (2006).** Sensory-directed identification of taste-active ellagitannins in American (*Quercus alba* L.) and European oak wood (*Quercus robur* L.) and quantitative analysis in bourbon whiskey and oak-matured red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54**(9): 3380-3390, doi: 10.1021/jf052617b.

**Gómez-Cordovés, C., González-San José, M. L., Junquera, B., e Estrella, I. (1995).** Correlation between flavonoids and color in red wines aged in wood. *American Journal of Enology and Viticulture*, **46**(3): 295-298.

**Gómez-Plaza, E., e Cano-López, M. (2011).** A review on micro-oxygenation of red wines: Claims, benefits and the underlying chemistry. *Food Chemistry*, **125**(4): 1131-1140, doi: 10.1016/j.foodchem.2010.10.034.

**González-Centeno, M. R., Teissedre, P. L., e Chira, K. (2021).** Impact of oak wood modalities on the (non)-volatile composition and sensory attributes of red wines. *OENO One*, **55**(2): 285-299, doi: 10.20870/oeno-one.2021.55.2.4673.

**Guerrero-Chanivet, M., Valcárcel-Muñoz, M. J., García-Moreno, M. V., e Guillén-Sánchez, D. A. (2020).** Characterization of the aromatic and phenolic profile of five different wood chips used for ageing spirits and wines. *Foods*, **9**(11): 1613, doi: 10.3390/foods9111613.

**Guichard, E.; Fournier, N.; Masson, G.; Puech, J. L. (1995).** Stereoisomers of  $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -octalactone. Quantification in brandies as a function of wood origin and treatment of the barrels. *American journal of Enology and Viticulture*, **46**: 419-423.

**Haselgrove, L., Botting, D., Van Heeswijck, R., Høj, P. B., Dry, P. R., Ford, C., e Land, P. G. I. (2000).** Canopy microclimate and berry composition: the effect of bunch exposure on the phenolic composition of *Vitis vinifera* L cv. Shiraz grape berries. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, **6**(2): 141-149, doi: 10.1111/j.1755-0238.2000.tb00173.x.

**Haslam, E. (1980).** In vino veritas: Oligomeric procyanidins and the ageing of red wines. *Phytochemistry*, **19**(12): pp2577-2582, doi: 10.1016/S0031-9422(00)83922-9.

**He, F., Liang, N. N., Mu, L., Pan, Q. H., Wang, J., Reeves, M. J., e Duan, C. Q. (2012).** Anthocyanins and their variation in red wines II. Anthocyanin derived pigments and their color evolution. *Molecules*, **17**(2): 1483-1519, doi: 10.3390/molecules17021483.

**Hemingway, R.W. (1989).** Biflavonoids and proanthocyanidins. In: Rowe, J.W., ed. *Natural Products of Woody Plants*. New York, USA: Springer-Verlag, pp571-650.

**Heras-Roger, J., Díaz-Romero, C., e Darias-Martín, J. (2016).** What gives a wine its strong red color? Main correlations affecting copigmentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **64**(34): 6567-6574, doi: 10.1021/acs.jafc.6b02221.

**Hodge, J. E. (1967).** Origin of flavour in foods. Nonenzymic browning reactions. In: Schultz, H. W., Day, E. A., Libbey, L. M., eds. *Chemistry and Physiology of Flavours*. Westport, USA: AVI Publishing Co., pp465-491.

**Ibern-Gómez, M., Andrés-Lacueva, C., Lamuela-Raventós, R. M., e Waterhouse, A. L. (2002).** Rapid HPLC analysis of phenolic compounds in red wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, **53**(3): 218-221.

**Jackson, R.S. (2008).** Chemical Constituents of Grapes and Wine. In: Jackson, R.S., ed. *Wine Science, Principles and Applications*. London, UK: Academic Press, pp270-351.

**Jordão, A. M. e Ricardo da Silva, J. M., (2019)** Evolution of Proanthocyanidins During Grape Maturation, Winemaking, and Aging Process of Red Wines In: Morata A., ed. *Red wine technology*. London, UK: Academic Press, pp177-190.

**Jordão, A. M., Correia, A. C., Del Campo, R., e González SanJosé, M. L. (2012).** Antioxidant capacity, scavenger activity, and ellagitannins content from commercial oak pieces used in winemaking. *European Food Research and Technology*, **235**(5): 817-825, doi: 10.1007/s00217-012-1803-y.

**Jordão, A. M., e Cosme, F. (2022).** The Application of Wood Species in Enology: Chemical Wood Composition and Effect on Wine Quality. *Applied Sciences*, **12**(6): 3179, doi: 10.3390/app12063179.

**Jordão, A. M., Lozano, V., Correia, A. C., Ortega-Heras, M., e González-SanJosé, M. L. (2016).** Comparative analysis of volatile and phenolic composition of alternative wood chips from cherry, acacia and oak for potential use in enology. *BIO Web of Conferences* **7**: 02012, doi: 10.1051/bioconf/20160702012.

**Jordão, A. M., Lozano, V., e González-SanJosé, M. L. (2019).** Influence of different wood chip extracts species on color changes and anthocyanin content in synthetic wine solutions. *Foods*, **8**(7): 254, doi: 10.3390/foods8070254.

**Jordão, A. M., Ricardo da Silva, J. M., e Laureano, O. (2001).** Evolution of proanthocyanidins in bunch stems during berry development (*Vitis vinifera* L.). *Vitis-Geilweilerhof*, **40**(1): 17-22.

**Jordão, A. M., Ricardo da Silva, J. M., e Laureano, O. (2005).** Comparison of volatile composition of cooperage oak wood of different origins (*Quercus pyrenaica* vs. *Quercus alba* and *Quercus petraea*). *Mitt. Klosterneuburg*, **55**: 31-40.

**Jordão, A. M., Ricardo da Silva, J. M., e Laureano, O. (2006).** A utilização da madeira de carvalho na enologia e o seu impacto nas características físico-químicas e sensoriais dos vinhos. *Enologia-Revista da Associação Portuguesa de Enologia*, **47**(48): 25-38.

**Jordão, A. M., Ricardo da Silva, J. M., e 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**: 155–160, doi: 10.1515/HF.2007.028.

**Jourdes, M., Michel, J., Saucier, C., Quideau, S., e Teissedre, P. L. (2011).** Identification, amounts, and kinetics of extraction of C-glucosidic ellagitannins during wine aging in oak barrels or in stainless steel tanks with oak chips. *Analytical and bioanalytical chemistry*, **401**(5): Article 1531, doi: 10.1007/s00216-011-4949-8.

**Kallithraka S., Salachaa M. I., Tzouroua I. (2009).** Changes in phenolic composition and antioxidant activity of white wine during bottle storage: Accelerated browning test versus bottle storage. *Food Chemistry*, **113**(2): 500-505, doi: 10.1016/j.foodchem.2008.07.083.

**Keller, R. (1987).** Différentes variétés de chênes et leur répartition dans le monde. *OENO One*, **21**(3): 191-229, doi: <https://doi.org/10.20870/oenone.1987.21.3.1281>.

**Kozlovic, G., Jeromel, A., Maslov, L., Pollnitz, A., e Orlić, S. (2010).** Use of acacia barrique barrels–Influence on the quality of Malvazija from Istria wines. *Food chemistry*, **120**(3): 698-702, doi: [10.1016/j.foodchem.2009.10.065](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.10.065)

**Le Floch, A., Jourdes, M., e Teissedre, P. L. (2015).** Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: Composition, interest, assays: A review. *Carbohydrate research*, **417**: 94-102, doi: [10.1016/j.carres.2015.07.003](https://doi.org/10.1016/j.carres.2015.07.003).

**Ma, W., Guo, A., Zhang, Y., Wang, H., Liu, Y., e Li, H. (2014).** A review on astringency and bitterness perception of tannins in wine. *Trends in Food Science e Technology*, **40**(1): 6-19, doi: [10.1016/j.tifs.2014.08.001](https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.08.001).

**Madrera, R. R., Valles, B. S., García, Y. D., del Valle Argüelles, P., e Lobo, A. P. (2010).** Alternative woods for aging distillates-an insight into their phenolic profiles and antioxidant activities. *Food Science and Biotechnology*, **19**(4): 1129-1134, doi: [10.1007/s10068-010-0161-4](https://doi.org/10.1007/s10068-010-0161-4).

**Marsal, F., e Sarre, C. (1987).** Étude par chromatographie en phase gazeuse de substances volatiles issues du bois de chêne. *OENO One*, **21**(1): 71-80, doi: [10.20870/oenone.1987.21.1.1271](https://doi.org/10.20870/oenone.1987.21.1.1271).

**Martínez, J., Cadahía, E., Fernández de Simón, B., Ojeda, S., e Rubio, P. (2008).** Effect of the seasoning method on the chemical composition of oak heartwood to cooperage. *Journal of agricultural and food chemistry*, **56**(9): 3089-3096, doi: [10.1021/jf0728698](https://doi.org/10.1021/jf0728698).

**Martínez-Gil, A., Del Alamo-Sanza, M., Sánchez-Gómez, R., e Nevares, I. (2018).** Different woods in cooperage for oenology: A review. *Beverages*, **4**(4): 94, doi: [10.3390/beverages4040094](https://doi.org/10.3390/beverages4040094).

**Martínez-Gil, A., Del Alamo-Sanza, M., Sánchez-Gómez, R., e 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): 1474, doi: [10.3390/molecules25061474](https://doi.org/10.3390/molecules25061474).

**Martínez-Gil, A., Del Alamo-Sanza, M., del Barrio-Galán, R., e Nevares, I. (2022).** Alternative Woods in Oenology: Volatile Compounds Characterisation of Woods with Respect to Traditional Oak and Effect on Aroma in Wine, a Review. *Applied Sciences*, **12**(4): 2101, doi: 10.3390/app12042101.

**Masson G., Puech J. L., Moutounet M., (1996).** Composition chimique du bois de chêne de tonnellerie. *Bulletin de l'O.I.V.* **785**: 635-657.

**Masson, G., Guichard, E., Fournier, N., e Puech, J. L. (1995).** Stereoisomers of  $\beta$ -methyl- $\gamma$ -octalactone. II. Contents in the wood of French (*Quercus robur* and *Quercus petraea*) and American (*Quercus alba*) oaks. *American journal of Enology and Viticulture*, **46**(4): 424-428.

**Mazza, G., e Francis, F. J. (1995).** Anthocyanins in grapes and grape products. *Critical Reviews in Food Science e Nutrition*, **35**(4): 341-371, doi: 10.1080/10408399509527704

**Mila, I., Scalbert, A., e Expert, D. (1996).** Iron withholding by plant polyphenols and resistance to pathogens and rots. *Phytochemistry*, **42**(6): 1551-1555, 10.1016/0031-9422(96)00174-4.

**Monagas, M. (2004).** *Evolución en botella de vinos tintos monovarietales y mezclas de Vitis vinifera L. Polifenoles y color.* Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Madrid, Spain.

**Monagas, M., Bartolomé, B., e Gómez-Cordovés, C. (2005).** Updated knowledge about the presence of phenolic compounds in wine. *Critical reviews in Food Science and Nutrition*, **45**(2): 85-118, doi: 10.1080/10408690490911710.

**Morata, A.; López, C.; Tesfaye, W.; González, C.; Escott, C. (2019a)** Anthocyanins as Natural Pigments in Beverages. In: Grumezescu, A. M., Holban, A. M., eds. *Value-Added Ingredients and Enrichments of Beverages*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Inc., pp383–428

**Morata, A., González, C., Tesfaye, W., Loira, I. e Suárez-Lepe, J. A. (2019b).** Barrel aging; Types of Wood. In: Morata A., ed. *Red wine technology*. London, UK: Elsevier Inc, pp125-147.

**Mosedale, J. R., e Puech, J. L. (1998).** Wood maturation of distilled beverages. *Trends in Food Science e Technology*, **9**(3): 95-101, doi: 10.1016/S0924-2244(98)00024-7.

**Navarro, M., Kontoudakis, N., Giordanengo, T., Gómez-Alonso, S., García-Romero, E., Fort, F, et al., (2016).** Oxygen consumption by oak chips in a model wine solution; Influence of the botanical origin, toast level and ellagitannin content. *Food Chemistry*, **199**: 822-827, doi: 10.1016/j.foodchem.2015.12.081.

**Niculescu, V. C., Paun, N., e Ionete, R. E. (2018).** The evolution of polyphenols from grapes to wines. In: Jordão, A. M. e Cosme, F., eds. *Grapes and Wines - Advances in Production, Processing, Analysis and Valorization*. London, UK: IntechOpen, pp119-132.

**Nonier M.F., Vivas N., Gaulejac N.V., Absalon C., Soulié Ph. e Fouquet E., (2006).** Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of *Quercus* sp. Wood. Application to structural elucidation of macromolecules and aromatic profiles of different species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **75**: 181-193.

**O.I.V. (2022).** Compendium of international methods of wine and must analysis. *International Organisation of Vine and Wine*: Paris, France, p318.

**Okuda, T., Yoshida, T., Hatano, T. e Ito, H. (2009).** Ellagitannins renewed the concept of tannins. In: Quideau, S., ed. *Chemistry and Biology of Ellagitannins; An Underestimated Class of Bioactive Plant Polyphenols*. Singapore: World Scientific, pp1-54.

**Ortega-Heras, M., Pérez-Magariño, S., Cano-Mozo, E., e González-San José, M. L. (2010).** Differences in the phenolic composition and sensory profile between red wines aged in oak barrels and wines aged with oak chips. *LWT-Food Science and Technology*, **43**(10): 1533-1541, doi: 10.1016/j.lwt.2010.05.026.

**Otsuka, K., Sato, K., e Yamashita, T. (1980).** Structure of a precursor of beta-methyl-gamma-octalactone, an aging flavor compound of distilled liquors. *Journal of Fermentation Technology*, **58**(4): 395–398.

**Pascual, O., Vignault, A., Gombau, J., Navarro, M., Gómez-Alonso, S., García-Romero, E., et al., (2017).** Oxygen consumption rates by different oenological tannins in a model wine solution. *Food chemistry*, **234**: 26-32, doi: 10.1016/j.foodchem.2017.04.148.

**Pavloušek, P., e Kumšta, M. (2013).** Authentication of riesling wines from the Czech Republic on the basis of the non-flavonoid phenolic compounds. *Czech Journal of Food Sciences*, **31**(5): 474-482, doi: 10.17221/40/2013-CJFS.

**Pena-Neira, A., Hernández, T., García-Vallejo, C., Estrella, I., e Suarez, J. A. (2000).** A survey of phenolic compounds in Spanish wines of different geographical origin. *European Food Research and Technology*, **210**(6): 445-448, doi: 10.1007/s002170050579.

**Pérez-Magariño, S., Ortega-Heras, M., Cano-Mozo, E., e Gonzalez-Sanjose, M. L. (2009).** The influence of oak wood chips, micro-oxygenation treatment, and grape variety on colour, and anthocyanin and phenolic composition of red wines. *Journal of Food Composition and Analysis*, **22**(3): 204-211, doi: 10.1016/j.jfca.2008.09.006.

**Pérez-Prieto, L. J., López-Roca, J. M., Martínez-Cutillas, A., Pardo-Mínguez, F., e Gómez-Plaza, E. (2003).** Extraction and formation dynamic of oak-related volatile compounds from different volume barrels to wine and their behavior during bottle storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**(18): 5444-5449, doi: 10.1021/jf0345292.

**Petrozziello, M., Nardi, T., Asproudi, A., Cravero, M. C., e Bonello, F. (2020).** Chemistry and technology of wine aging with oak chips. In Cosme F., Nunes F. M., e Filipe-Ribeiro L., eds., *Chemistry and biochemistry of winemaking, wine stabilization and aging*. London, UK: IntechOpen, pp95-120.

**Petrozziello, M., Torchio, F., Piano, F., Giacosa, S., Ugliano, M., Bosso, A., e Rolle, L. (2018).** Impact of increasing levels of oxygen consumption on the evolution of color, phenolic, and volatile compounds of Nebbiolo wines. *Frontiers in chemistry*, **6**: 137, doi: 10.3389/fchem.2018.00137.

**Pollnitz, A. P., Jones, G. P., e Sefton, M. A. (1999).** Determination of oak lactones in barrel-aged wines and in oak extracts by stable isotope dilution analysis. *Journal of Chromatography A*, **857**(1-2): 239-246, doi: 10.1016/S0021-9673(99)00785-2.

**Porter, L. J. (1988).** Flavans and Proanthocyanidins. In: Harborne, J. B. ed. *The Flavonoids Advances In Research Since 1980*. London: UK, Chapman e Hall, pp21-62.

**Porter, L. J. (1989).** Condensed tannins. In: Rowe, J.W., ed. *Natural Products of Woody Plants*. New York, USA: Springer-Verlag, pp651–688.

**Pozo-Bayón, M. Á., Hernández, M. T., Martín-Álvarez, P. J., e Polo, M. C. (2003).** Study of low molecular weight phenolic compounds during the aging of sparkling wines manufactured with red and white grape varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**(7): 2089-2095, doi: 10.1021/jf021017z.

- Price, S. F., Breen, P. J., Valladao, M., e Watson, B. T. (1995).** Cluster sun exposure and quercetin in Pinot noir grapes and wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, **46**(2): 187-194.
- Prida, A., e Chatonnet, P. (2010).** Impact of oak-derived compounds on the olfactory perception of barrel-aged wines. *American Journal of Enology and viticulture*, **61**(3): 408-413.
- Ragusa, A., Centonze, C., Grasso, M. E., Latronico, M. F., Mastrangelo, P. F., Sparascio, F., et al., (2017).** A comparative study of phenols in Apulian Italian wines. *Foods*, **6**(4): 24, doi: 10.3390/foods6040024.
- Remy, S., Fulcrand, H., Labarbe, B., Cheyrier, V., e Moutounet, M. (2000).** First confirmation in red wine of products resulting from direct anthocyanin–tannin reactions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **80**(6): 745-751, doi: 10.1002/(SICI)1097-0010(20000501)80:6<745::AID-JSFA611>3.0.CO;2-4
- Ribéreau-Gayon, P. (1970).** Le dosage des composés phénoliques totaux dans les vins rouges. The determination of total phenolic compounds in red wines. *Analytica Chimica Acta*, **52**: 627-631.
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., e Dubourdieu, D. (1998).** Les composés phénoliques. In: Ribéreau-Gayon P., ed. *Chimie du vin. Stabilisation et traitements. Traité d'Œnologie*, vol. 2. Paris, France: Dunod, 519p.
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., e Dubourdieu, D. (2016).** *Handbook of Enology, volume 2: The chemistry of wine stabilization and treatments*. West Sussex, UK: John Wiley e Sons.
- Ricardo da Silva, J. M. (1995).** Estrutura e Composição das Procianidinas da Uva e do Vinho. Efeitos Potenciais na Saúde. In: *Actas do 3º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*. Évora, Portugal, **2**: pp343-355.
- Rivas-Gonzalo, J. C., Bravo-Haro, S., e Santos-Buelga, C. (1995).** Detection of compounds formed through the reaction of malvidin 3-monoglucoside and catechin in the presence of acetaldehyde. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **43**(6): 1444-1449, doi: 10.1021/jf00054a006.
- Robichaud, J. L., e Noble, A. C. (1990).** Astringency and bitterness of selected phenolics in wine. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **53**(3): 343-353, doi: 10.1002/jsfa.2740530307.

**Rodríguez-Bencomo, J. J., Ortega-Heras, M., Perez-Magarino, S., e Gonzalez-Huerta, C. (2009).** Volatile compounds of red wines macerated with Spanish, American, and French oak chips. *Journal of agricultural and food chemistry*, **57**(14): 6383-6391, doi: 10.1021/jf900739k.

**Rodríguez-Rodríguez, P., e Gómez-Plaza, E. (2011).** Differences in the extraction of volatile compounds from oak chips in wine and model solutions. *American Journal of Enology and Viticulture*, **62**(1): 127-132, doi:10.5344/ajev.2010.10045

**Rowell, R. M., Pettersen R., Han, J.S.; Rowell J.S. e Tshabalala M.A. (2013).** Cell Wall Chemistry. In: Rowell, R. M., ed. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Florida, USA: CRC press, pp35-76.

**Rubio-Bretón, P., Garde-Cerdán, T., e 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, doi: 10.3390/beverages4040102.

**Salagoity-Auguste, M. H., Tricard, C., Marsal, F., e Sudraud, P. (1986).** Preliminary investigation for the differentiation of enological tannins according to botanical origin: determination of gallic acid and its derivatives. *American journal of enology and viticulture*, **37**(4): 301-303.

**Sánchez-Gómez, R., Del Alamo-Sanza, M., Martínez-Martínez, V., e 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*, **328**: 127040, doi: 10.1016/j.foodchem.2020.127040

**Sanchez-Iglesias, M., González-SanJosé, M. L., Perez-Magarino, S., Ortega-Heras, M., e Gonzalez-Huerta, C. (2009).** Effect of micro-oxygenation and wood type on the phenolic composition and color of an aged red wine. *Journal of agricultural and food chemistry*, **57**(24): 11498-11509, doi: 10.1021/jf902173d.

**Santos, F., Correia, A. C., Ortega-Heras, M., García-Lomillo, J., González-SanJosé, M. L., Jordão, A. M., e Ricardo da Silva, J. M. (2019).** Acacia, cherry and oak wood chips used for a short aging period of rosé wines: effects on general phenolic parameters, volatile composition and sensory profile. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **99**(7): 3588-3603, doi: 10.1002/jsfa.9580.

**Sanz, M., Cadahia, E., Esteruelas, E., Muñoz, A. M., Fernandez de Simon, B., Hernandez, T., e Estrella, I. (2010a).** Phenolic compounds in chestnut (*Castanea sativa* Mill.) heartwood. Effect of toasting at cooperage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **58**(17): 9631-9640, doi: 10.1021/jf102718t.

**Sanz, M., Cadahia, E., Esteruelas, E., Munoz, A. M., Fernandez De Simon, B., Hernandez, T., e Estrella, I. (2010b).** Phenolic compounds in cherry (*Prunus avium*) heartwood with a view to their use in cooperage. *Journal of agricultural and food chemistry*, **58**(8): 4907-4914, doi: 10.1021/jf100236v.

**Sanz, M., Fernandez de Simon, B., Esteruelas, E., Munoz, A. M., Cadahía, E., Hernandez, T., et al. (2011).** Effect of toasting intensity at cooperage on phenolic compounds in acacia (*Robinia pseudoacacia*) heartwood. *Journal of agricultural and food chemistry*, **59**(7): 3135-3145, doi: 10.1021/jf1042932.

**Sanza, M. A., Domínguez, I. N., Cárcel, L. C., e Gracia, L. N. (2004).** Analysis for low molecular weight phenolic compounds in a red wine aged in oak chips. *Analytica Chimica Acta*, **513**(1): 229-237, doi: 10.1016/j.aca.2003.11.041.

**Sauvageot, F., e Feuillat, F. (1999).** The influence of oak wood (*Quercus robur* L., *Q. petraea* Liebl.) on the flavor of Burgundy Pinot noir. An examination of variation among individual trees. *American Journal of Enology and Viticulture*, **50**(4): 447-455.

**Singleton, V. L. (1974).** Some aspects of the wooden container as a factor in wine maturation. *Advances in Chemistry*, **137**: 254–277, doi: 10.1021/ba-1974-0137.ch012.

**Sjöström, E., e Westermark, U. (1999).** Chemical composition of wood and pulps: basic constituents and their distribution. In: Sjöström, E., e Westermark, U., eds. *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking* Springer. Berlin, Germany: Springer-Verlang, pp1-19.

**Somers T.C. e Evans M.E., (1977).** Spectral evaluation of young red wines: anthocyanin equilibria, total phenolics, free and molecular SO<sub>2</sub>, “chemical age”. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **28**(3): 279-287, doi: 10.1002/jsfa.2740280311.

**Somers, T. C. (1971).** The polymeric nature of wine pigments. *Phytochemistry*, **10**(9): 2175-2186, doi: 10.1016/S0031-9422(00)97215-7

**Spillman, P. J., Pollnitz, A. P., Liacopoulos, D., Pardon, K. H., e Sefton, M. A. (1998).** Formation and degradation of furfuryl alcohol, 5-methylfurfuryl alcohol, vanillyl alcohol,

and their ethyl ethers in barrel-aged wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**(2): 657-663, doi: 10.1021/jf970559r.

**Su, C. T., e Singleton, V. L. (1969).** Identification of three flavan-3-ols from grapes. *Phytochemistry*, **8**(8): 1553-1558, doi: 10.1016/S0031-9422(00)85929-4.

**Sun, B., Barradas, T., Leandro, C., Santos, C., e Spranger, I. (2008).** Formation of new stable pigments from condensation reaction between malvidin 3-glucoside and (-)-epicatechin mediated by acetaldehyde: Effect of tartaric acid concentration. *Food chemistry*, **110**(2): 344-351, doi: 10.1016/j.foodchem.2008.02.009.

**Sun, B., Leandro, M.C., Ricardo da Silva, J.M. e Spranger, M. I. (1998).** Separation of grape and Wine proanthocyanidins according to their degree of polymerisation. *Journal of agricultural and food chemistry*, **46**(4): 1390-1396, doi: 10.1021/jf970753d.

**Sun, B., Spranger, I., Roque-do-Vale, F., Leandro, C., e Belchior, P. (2001).** Effect of different winemaking technologies on phenolic composition in Tinta Miúda red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**(12): 5809-5816, doi: 10.1021/jf010661v.

**Timell, T.E. (1967).** Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. *Wood ScienceTechnology*, **1**: 45–70, doi:10.1007/BF00592255.

**Vanderhaegen, B., Neven, H., Daenen, L., Verstrepen, K. J., Verachtert, H., e Derdelinckx, G. (2004).** Furfuryl ethyl ether: Important aging flavor and a new marker for the storage conditions of beer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52**(6): 1661-1668, doi: 10.1021/jf035412g.

**Vanhoenacker, G., De Villiers, A., Lazou, K., De Keukeleire, D., and Sandra, P. (2001).** Comparison of high-performance liquid chromatography-mass spectroscopy and capillary electrophoresis-mass spectroscopy for the analysis of phenolic compounds in diethyl ether extracts of red wine. *Chromatographia*, **54**: 309–315, doi: 10.1007/BF02492675.

**Vanzo, A., Cecotti, R., Vrhovsek, U., Torres, A. M., Mattivi, F., e Passamonti, S. (2007).** The fate of trans-caftaric acid administered into the rat stomach. *Journal of agricultural and food chemistry*, **55**(4): 1604-1611, doi: 10.1021/jf0626819.

**Vergara, C., Von Baer, D., Mardones, C., Gutiérrez, L., Hermosín-Gutiérrez, I., e Castillo-Munoz, N. (2011).** Flavonol profiles for varietal differentiation between

Carmenere and Merlot wines produced in Chile: HPLC and chemometric analysis. *Journal of the Chilean Chemical Society*, **56**(4): 827-832, doi: 10.4067/S0717-97072011000400001.

**Versari, A., Du Toit, W., e Parpinello, G. P. (2013).** Oenological tannins: A review. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, **19**(1): 1-10, doi: 10.1111/ajgw.12002.

**Vidal, S., Cartalade, D., Souquet, J. M., Fulcrand, H., e Cheynier, V. (2002).** Changes in proanthocyanidin chain length in winelike model solutions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**(8): 2261-2266, doi: 10.1021/jf011180e.

**Vivas N., (2000).** Apports recentes à la connaissance du chêne de tonnellerie et à l'élevage des vins rouges en barriques. *Bulletin de l'O.I.V.* 827-828:79-108.

**Vivas, N. (2004).** *Manual de tonelería. Destinado a usuarios de toneles.* Madrid, Espanha: Mundi-Prensa Libros.

**Vivas, N. (2005).** *Manual de tonelería. Destinado a usuarios de toneles.* Barcelona, Espanha: Mundi-Prensa Libros.

**Vivas, N. e Glories, Y. (1996).** Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging. *American journal of enology and viticulture*, **47**(1): 103-107.

**Waterhouse, A. L., Sacks, G. L. e Jeffery, D. W. (2016).** *Understanding Wine Chemistry.* West Sussex, UK: John Wiley e Sons Inc.

**Zamora, F. (2019).** Barrel aging; Types of Wood. In: Morata A., ed. *Red wine technology.* London, UK: Academic Press, pp125-147.

**Zhang, B., Cai, J., Duan, C. Q., Reeves, M. J., e He, F. (2015).** A review of polyphenolics in oak woods. *International journal of molecular sciences*, **16**(4): 6978-7014, doi: 10.3390/ijms16046978.

**Zou, H., Kilmartin, P. A., Inglis, M. J., e Frost, A. (2002).** Extraction of phenolic compounds during vinification of Pinot Noir wine examined by HPLC and cyclic voltammetry. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, **8**(3): 163-174, doi: 10.1111/j.1755-0238.2002.tb00252.x.

## **VII. Anexos**

**Anexo 1.** Pontuações médias e desvio padrão dos resultados obtidos após as provas sensoriais dos vinhos tintos. Legenda: Prova 1 – Prova sensorial efetuada aos vinhos conservados após 20 dias de armazenamento; Prova 2- Prova sensorial efetuada aos vinhos conservados após 40 dias de armazenamento; AM – Amostra de vinho tinto sem madeira (controlo); CP – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho português; CH – Amostra de vinho tinto com madeira de carvalho húngaro; AC – Amostra de vinho tinto com madeira de acácia; CT – Amostra de vinho tinto com madeira de castanheiro.

		Prova 1					Prova 2				
		AM	CP	CH	CT	AC	AM	CP	CH	CT	AC
<b>Cor</b>	Vermelho	3.62 ± 0.912a	3.88 ± 0.835a	3.5 ± 0.926a	3.75 ± 0.707a	3.75 ± 0.707a	3.43 ± 0.535a	3.29 ± 0.488a	3.71 ± 0.756a	3.43 ± 0.787a	3.14 ± 0.690a
	Violeta	2.38 ± 1.302a	2.62 ± 0.916a	2.25 ± 0.707a	2.38 ± 1.061a	2.75 ± 1.282a	2.71 ± 1.254a	2.43 ± 1.134a	2.43 ± 1.272a	2.86 ± 0.890a	2.71 ± 1.380a
	Castanho	1.88 ± 0.354a	1.38 ± 0.518a	1.62 ± 0.518a	1.88 ± 0.354a	1.38 ± 0.744a	2.29 ± 1.113a	2.14 ± 0.690a	1.86 ± 0.690a	2.29 ± 1.380a	2.14 ± 0.378a
<b>Aroma</b>	Frutado	2.88 ± 0.991a	2.62 ± 0.916a	2.5 ± 0.926a	2.88 ± 0.835a	2.75 ± 0.707a	2.71 ± 0.951a	2.71 ± 1.113a	2.86 ± 1.069a	2.57 ± 0.976a	2.71 ± 1.113a
	Floral	2.75 ± 0.463ab	2 ± 0.756b	3.12 ± 1.126a	3 ± 0.535ab	2.62 ± 0.744ab	2.43 ± 0.976a	1.86 ± 1.069a	1.86 ± 0.890a	2.86 ± 1.345a	2.43 ± 1.397a
	Baunilha	2.25 ± 1.035a	1.88 ± 1.126a	2.12 ± 0.991a	1.88 ± 0.641a	2.25 ± 0.886a	1.86 ± 1.215a	1.86 ± 0.890a	1.71 ± 1.113a	1.57 ± 0.787a	1.86 ± 0.890a
	Boisé	2.12 ± 1.126a	2 ± 1.195a	2 ± 1.195a	1.75 ± 0.886a	1.88 ± 0.835a	2.14 ± 1.069a	1.86 ± 0.890a	1.86 ± 0.890a	2.14 ± 1.069a	2.14 ± 1.215a
	Torrado	2.38 ± 0.916a	2.5 ± 0.926a	2.38 ± 1.061a	2.12 ± 1.126a	2.5 ± 0.926a	2.57 ± 1.272a	2.43 ± 0.787a	3 ± 1.155a	2.43 ± 1.272a	2.57 ± 0.976a
	Fumé	2.12 ± 1.126a	2.12 ± 1.126a	2 ± 1.195a	2.12 ± 1.126a	2.5 ± 1.309a	1.86 ± 1.215a	2 ± 0.816a	1.71 ± 0.488a	4.57 ± 7.721a	1.57 ± 0.787a
	Especiaria	2.88 ± 1.458a	2.75 ± 1.035a	3.12 ± 1.246a	3.25 ± 0.707a	2.5 ± 0.756a	2.86 ± 0.690a	2.86 ± 1.069a	2.86 ± 0.890a	2.57 ± 0.976a	3 ± 0.577a
	Caramelo	1.75 ± 1.035a	2 ± 1.070a	1.88 ± 0.991a	2.12 ± 0.835a	1.5 ± 0.535a	1.43 ± 0.787a	1.43 ± 0.535a	1.86 ± 1.215a	2 ± 1.291a	1.57 ± 0.787a
	Coco	1.12 ± 0.354a	1.12 ± 0.354a	1.12 ± 0.354a	1.12 ± 0.354a	1.38 ± 0.744a	1.71 ± 0.756a	1.14 ± 0.378a	1.57 ± 0.787a	1.71 ± 0.951a	1 ± 0a
	Equilíbrio	3 ± 0.756a	2.88 ± 0.641a	2.62 ± 1.061a	3.25 ± 0.886a	3.38 ± 0.518a	3 ± 0.816a	2.86 ± 0.890a	3.29 ± 0.756a	3.43 ± 0.535a	3 ± 0.816a
<b>Gosto</b>	Corpo	3.12 ± 0.641a	2.75 ± 0.707a	3.5 ± 0.535a	3.38 ± 0.744a	3.12 ± 0.641a	3.43 ± 0.787a	3.29 ± 0.756a	3.29 ± 1.113a	4 ± 1a	3.29 ± 0.756a
	Amargo	2.12 ± 0.641a	2.25 ± 0.463a	2.62 ± 1.061a	2.25 ± 0.707a	2.38 ± 1.061a	2.57 ± 1.512a	2.57 ± 1.134a	1.86 ± 0.890a	2.57 ± 1.272a	2.71 ± 1.380a
	Adstringência	2.75 ± 0.707a	2.25 ± 0.463a	3 ± 0.756a	3 ± 0.926a	3.25 ± 0.887a	2.86 ± 0.690a	2.71 ± 0.951a	2.14 ± 0.690a	3.14 ± 0.690a	2.86 ± 1.215a
	Persistência	3 ± 0.756a	2.62 ± 0.744a	3.12 ± 0.835a	3 ± 0.756a	3 ± 0.756a	3.71 ± 0.488a	3 ± 0.577a	2.86 ± 0.690a	4 ± 0.816a	3.71 ± 1.113a
	Equilíbrio	3.12 ± 0.991a	2.75 ± 0.707a	3.12 ± 0.641a	3.38 ± 0.518a	3 ± 0.756a	3.14 ± 0.690a	2.86 ± 0.690a	2.86 ± 0.890a	3.57 ± 0.535a	3.14 ± 0.690a
<b>Apreciação Global</b>		3.5 ± 0.926a	2.75 ± 0.707a	3.5 ± 0.756a	3.25 ± 0.463a	3.12 ± 0.641a	3.14 ± 0.690a	3.14 ± 0.690a	3.14 ± 0.690a	3.71 ± 0.756a	3.14 ± 0.690a

**Anexo 2.** Ficha de prova utilizada durante as duas sessões da análise sensorial.

FICHA DE PROVA DE VINHO TINTO											
NOME							DATA				
PARA COR, AROMA E GOSTO:		1. Inexistente	2. Pouco intenso	3. Medianamente intenso	4. Intenso	5. Muito Intenso					
PARA EQUILIBRIO (Aroma e Gosto) e Apreciação Global:		1. Mediocre	2. Satisfatório	3. Bom	4. Muito Bom	5. Excelente					
		VINHOS / CODIGOS									
COR	VERMELHO										
	VIOLETA										
	CASTANHO										
AROMA	FRUTADO										
	FLORAL										
	BAUNILHA										
	BOISÉ										
	TORRADO										
	FUMÉ										
	ESPECIARIA										
	CARAMELO										
	CÓCO										
	EQUILIBRIO										
GOSTO	CORPO										
	AMARGO										
	ADSTRINGÊNCIA										
	PERSISTÊNCIA										
	EQUILIBRIO										
APRECIÇÃO GLOBAL											