



ESTÁGIO DE UM VINHO TINTO EM BARRICAS DE MADEIRA COM DIFERENTES TOSTAS, PROVENIENTES DA MESMA TANOARIA:

Efeitos na composição química e análise sensorial.

Raquel Sofia Ferreira Santos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Viticultura e Enologia

Orientador: Jorge Manuel Rodrigues Ricardo-da-Silva

Co-orientador: João António de Morais Melícias Duarte

Júri:

PRESIDENTE: Doutor Manuel Fernando Belo Moreira, Professor Catedrático do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

VOGAIS: Doutor Jorge Manuel Rodrigues Ricardo da Silva, Professor Associado do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;

Licenciado João António Morais Melícias Duarte, na qualidade de especialista.

Lisboa, 2011



O vinho humedece e ameniza o espírito, acalenta as preocupações da mente adormecendo-as...

Faz renascer as nossas alegrias e é o combustível que alimenta a chama moribunda.

*Se bebermos com moderação, em pequenos tragos de cada vez,
o vinho destila em nossos pulmões qual dulcíssimo orvalho da manhã...*

*Assim, o vinho não violará a nossa razão: antes nos convidará,
prazenteiro, a gozar de agradável alegria.*

Sócrates
(Filósofo Grego - 470 a 399 AC)



AGRADECIMENTOS

O sonho tornado realidade

“Chegar até ao cimo da montanha e contemplar o imenso vazio do cume pode ser gratificante. Mas nada é superior à árdua caminhada desde o baixo terreno e às dificuldades percorridas nessa viagem, para superar os percalços da subida.”

Ao Professor Jorge Ricardo da Silva, por todo o apoio, aconselhamento e dedicação em todo o meu percurso académico e por me ter orientado neste trabalho. O seu profissionalismo bem como os preciosos ensinamentos transmitidos contribuíram grandemente para o meu aperfeiçoamento durante o desenvolvimento deste trabalho. Foi graças à sua ajuda e paciência que eu consegui terminar esta dissertação.

À Herdade dos Arrochais, por ter permitido a realização deste ensaio e me ter fornecido todo o material, matéria-prima e recursos humanos necessários.

Ao Eng^o João Melícias, por ter lançado o desafio deste estudo e me ter guiado e orientado ao longo do meu trabalho na Herdade dos Arrochais.

À Dona Graziela por toda a ajuda, assistência e paciência no laboratório.

Ao painel de prova – Eng. José Miguel Dentinho, Prof. Jorge Ricardo da Silva, Eng^o João Melícias, José Pedro Maria, André Barata, João Dias Coutinho, Manuel Ezequiel, Lúcia Castro, Nuno Morais – pela colaboração na análise sensorial. À D. M^a Júlia Barata pela ajuda na organização da prova.

Ao I.S.A. por ter sido uma escola de vida.

A todos os amigos que me acompanharam, incentivaram e com quem partilhei tão bons momentos.

Aos meus amigos e colegas de curso, João e Ricardo, por terem apoiado, ajudado e incentivado, principalmente, na fase final deste trabalho.

À minha família por sempre me terem apoiado e incentivado, durante a minha vida. O meu obrigado por terem sempre uma “porta aberta”...

Ao meu irmão, pela ajuda e paciência na elaboração e formatação deste trabalho.

Aos meus Pais, a quem dedico este trabalho, pela eterna paciência e apoio ao longo de todo o curso e de toda a minha vida. Não tenho palavras para expressar toda a minha admiração por vós. Muito Obrigada por tudo!



Ao “Zé” por todo o amor, apoio incondicional, carinho, paciência e pelos preciosos conselhos que em muito ajudaram à realização deste trabalho.

A todos o meu sincero, grato e profundo agradecimento! OBRIGADA!!!



RESUMO

Com o objectivo de aprofundar o conhecimento sobre a evolução de um mesmo vinho tinto estagiado em madeira de carvalho com diferentes tostas, procedeu-se à quantificação e caracterização da cor, compostos fenólicos, taninos, e análise sensorial. Os valores encontrados nos vinhos estagiados foram comparados com os da testemunha.

Constata-se a existência de valores similares nos parâmetros cor, antocianas, pigmentos, compostos fenólicos e taninos para as diferentes tostas, havendo apenas diferenças significativas ao longo do tempo. Os únicos parâmetros em que variaram com o tipo de tosta e com o tempo foram os pigmentos poliméricos, fenóis não-flavonóides e taninos oligoméricos. Os pigmentos variaram significativamente consoante a tosta e ao longo do tempo, e os taninos oligoméricos no vinho da tosta média são estatisticamente inferiores aos restantes.

Relativamente à análise sensorial, apenas houve diferenças significativas nas variáveis “vermelho” na cor; “Floral”, “Tabaco” e “Boisé” no aroma; “Amargo” no gosto e na “Apreciação Global”.

Foi possível concluir que existe um tempo óptimo para cada tipo de tosta: 2,5 meses na tosta média; 5 meses na tosta média mais; e aos 7,5 meses na tosta grande réserve.

Palavras-chave: vinho tinto; carvalho francês; barricas; Boutes; tostas; estágio/envelhecimento.



ABSTRACT

With the purpose of deepen the knowledge of the evolution of the same wine aged in oak barrels with different toasts, it was made a quantification and characterization of the colour, the phenolic compounds, tannins and a sensorial analysis to the wines. The values obtained on those staged wines were compared to a wine sample aged without wood.

The results allowed to ascertain that the values of the parameters colour, antocianins, pigments, phenolic compounds and tannins were quite similar in the different toasts, merely occurring significant differences throughout time. The only parameters that varied with the kind of toast and time were the polymeric pigments, the non-flavenoid phenols and the oligomeric tannins. The pigments varied importantly depending on the kind of toast and throughout time, the oligomeric tannins in the wine aged with M toast are statistically lower than all the others.

Concerning to the sensorial analysis, important differences only occurred in the variables “Red” in colour; “Floral”, “Tobacco”, “Boisé” in aroma; and “Sour” in taste and in the Global Appreciation.

It was possible to conclude that there is an optimal time for each kind of toast: 2,5 months for medium toast; 5 months for medium-plus toast; and 7,5 months for toast Grand Réserve.

Keywords: red wine; French oak; barrels; Boutes; toasts; stage/aging.



EXTENDED SUMMARY

Nowadays the tradition of aging some wines in wooden barrels is still maintained, since the end of the fermentation to the bottling. The most interesting wood for the fabrication of barrels is oak, since it presents certain characteristics which improve the wine.

Numerous forests possess particular conditions for the production of oak wood, which for its characteristics is an added value for the wine. The French oak is smother and with refined aromas and flavours, especially vanilla and spices, and giving it a better structure and longevity.

During the production process of a barrel, wood is submitted to various processes, such as, drying, bending and toasting.

Chemical compounds present in the wood are submitted to high temperatures during the toasting and depending on the time they are fired they thermodegrade originating new compounds.

The organic compounds that can be extracted from the wood are volatile and non-volatile compounds. The volatile compounds come from the wood polymers, which can be divided according to the compounds from which they derive: from polysaccharides, lignen, polyphenols, lipids and carotenoids.

Non volatile compounds are those that do not act directly on the flavour. In those compounds, we find the phenolic compounds, that is divided in different groups such as lignins, cumarins, tannins and phenolics acids

The degradation of lignen is one of the most important in the composition of wood and consequently in the quality of the barrel, since several compounds with great impact in the wines aroma are originated during this process. Volatile phenols (eugenol and guaiacol) and benzoic aldeids (vaniline and seringaldeide) are some of those compounds.

The tannins present in wine are polyphenols that come from different parts of the grape bunches. The organoleptic sensations caused by polyphenols change during the winemaking process and aging. In barrel aging, many compounds from the wood such as elagitanins, are transferred to the wine, improving the organoleptic quality.

During the aging process, wine undergoes several transformation processes that are traduced, among others, in a better stability of the colour and change of the chemical and



sensorial characteristics. The factors responsible for this transformation are several, some were already approached, such as the level of variability on the wood's chemical composition.

The concentration of the compounds found in wine aged in wood with different toasts where compared with a wine sample aged without wood.

The results showed similar values of colour parameters, antocianins and pigments for the different toasts, being the variation due to the time of aging. Polymeric pigments were an exception and gradually enhanced during time, except in toast M where it decreased after 5 months.

Concerning the phenolic composition, the concentrations of phenols and flavenoids aren't significant in the interaction ToastxTime and between different toasts. The non-flavenoids phenols showed a different behaviour for the different toasts throughout time, the increase and decrease observed vary according to the dimension. The concentration of the toast M+Lo intersect the value of the MLo toast at an aging of 5 months.

The concentration of tannins, in the parameters of monomeric flavenoids, polymeric tannins and total tannins, were not significantly different in wines aged on barrels with different toasts. Only the value of oligomeric tannins from the toast medium was statistically lower than the others.

Relatively to factor time, the values of monomeric flavenoids, oligomeric and polimeric tannins and the total of tannins have the maximum value in the initial phase (0 months - witness). Till the 2,5 months a significant decrease in those concentrations is observed. After this point a slow increase of the concentration of monomeric flavenoids and oligomeric tannins was registered.

The influence of each substance in the final aroma of the wine varies with its concentration, chemical nature and consequently, with the limits of olfactive perception.

The results of the sensorial analysis, by a board of wine tasters, revealed significant statistical variation in the parameters: "Floral" (aroma) and "Boisé" (taste) throughout time; "Tobacco" according to the different kind of toasts; "Red" (colour), "Sour" (taste) and Global Satisfaction in the interaction ToastxTime.

The toasts Grande Reserve, medium-plus and medium-plus-long present a decrease in the "Red" value from the 2,5 to the 5 months stage, followed by a increase during the 5 to the 7,5 months. The toast medium has an increase in this parameter from the 2,5 to 5 months, and than maintains constant until the 7,5 months. In the case of toast medium-long presents



constant values during the 2,5 to 5 months period followed by a decrease until the 7,5 months of stage.

The “Floral” aroma intensity increased during the 5 to the 7,5 months, while for the toast Grande Reserve a lower value of aroma “Tobacco” was registered comparatively to toast medium-plus.

Regarding the taste “Sour”, the value decreased during the 2,5 to the 5 months and increase at the 7,5 months for the wine of the toast Grande Reserve; for the toast medium, the value increases during the stage; in toast medium-long the value increases significantly from the 2,5 to the 5 months and decreases significantly in the last period from the 5 to the 7,5 months; in toast medium-plus the value is constant until the 5 months and increases at the 7,5 months; a slight decrease was observed during the 7,5 months of stage on toast medium-plus-long.

As a conclusion this study revealed that there is an optimal time of stage for each toast. Without affecting the quality of the wines the optimal stage period was achieved at 2,5 months for toast medium, 5 months for toast medium-plus and 7,5 months for toast medium-long. The toasts medium-long and medium-plus-long maintained constant during the stage period.



ÍNDICE

Agradecimentos	III
Resumo	V
Abstract	VI
Extended summary	VII
Lista de abreviaturas	1
Lista de Quadros	2
Lista de Figuras	4
I. Revisão bibliográfica	5
I.1 A madeira de carvalho em enologia.....	5
I.1.1 Breve enquadramento histórico	5
I.1.2 Enquadramento botânico e espécies florestais utilizadas	6
I.1.3 Origem geográfica da madeira	7
I.1.4 Aspectos relativos à anatomia e propriedades físicas.....	9
I.1.5 Composição química	11
I.1.6 Aptidão para uso na tanoaria.....	18
I.2 Processo de fabrico das barricas.....	19
I.2.1 Selecção da madeira	20
I.2.2 Obtenção de pranchas de madeira.....	20
I.2.3 Secagem	20
I.2.4 Obtenção de aduelas e formação da vasilha	23
I.2.5 Tratamento térmico	23
I.2.6 Montagem dos tampos e acabamento.....	26
I.3 A conservação e maturação dos vinhos em barricas de madeira	27
I.3.1 Modificações físico-químicas dos vinhos	27
I.3.2 Incidência sobre as características sensoriais	30
II. Objectivos	32
III. Material e Métodos	33
III.1 Vinificação.....	33



III.2 Barricas e estágio do vinho	33
III.3 Recolha de amostras.....	34
III.4 Análise química	35
III.4.1 Caracterização da Cor.....	35
III.4.2 Pigmentos Poliméricos	36
III.4.3 Composição Fenólica	37
III.4.4 Análise dos Taninos em Função do seu Grau de Polimerização	38
III.4.5 Precursores de aroma	38
III.5 Análise sensorial	39
III.6 Análise estatística	39
III.6.1 Análise de variâncias e separação de médias pelo teste de Tuckey – Análises químicas	39
III.6.2 Análise em componentes principais dos parâmetros cor, compostos fenólicos e tanino	40
III.6.3 Análise de variâncias e separação de médias pelo teste de Tuckey – Análise sensorial	41
IV. Resultados e discussão.....	42
IV.1 Análise química da amostra testemunha.....	42
IV.2 Análise química.....	43
IV.2.1 Alterações na Cor, Antocianas e Pigmentos.....	44
IV.2.2 Composição Fenólica	48
IV.2.3 Análise dos Taninos em Função do seu Grau de Polimerização	51
IV.3 Análise em componentes principais a todos os parâmetros químicos considerados neste estudo.	53
IV.3.1 Precursores de aroma	58
IV.4 Análise sensorial.....	59
IV.4.1 Cor	59
IV.4.2 Aroma.....	60
IV.4.3 Gosto e Apreciação Global.....	62
V. Conclusões.....	64



VI. Referencias bibliográficas	66
VII. Anexos	74



LISTA DE ABREVIATURAS

M – Tosta média

M+ - Tosta média mais

MLo – Tosta média longa

M+Lo – Tosta média mais Longa

GR – Tosta Grande Réserve

A₄₂₀ – Absorvência a 420nm

A₅₂₀ – Absorvência a 520nm

A₆₂₀ – Absorvência a 620nm

A₅₂₀SO₂ – Absorvência a 520nm na presença de SO₂

A₅₂₀HCL – Absorvência a 520nm na presença de HCL

A₂₈₀ – Absorvência a 280nm

Abs – Absorvência

CAPTA - Categorical principal components analysis

DP – Desvio padrão

EP – Erro padrão

F1 – Fracção Monomérica das proantocianidinas

F2 – Fracção Oligomérica das proantocianidinas

F3 – Fracção Polimérica das proantocianidinas

NS – Não significativo

SPSS - Statistical Package for the Social Sciences

u.a. – unidades de absorvência



LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Composição química da madeira de carvalho e castanheiro (valores expressos em percentagem de peso seco) (Fengel e Wegener, 1989).	11
Quadro 2. Alguns compostos voláteis extraídos da madeira, respectivos descritores e níveis de percepção sensorial presentes em vinhos conservados em madeira.	31
Quadro 3. Datas das análises químicas	35
Quadro 4. Data da análise sensorial e tempo de permanência do vinho em garrafa	39
Quadro 5. Análise química da amostra testemunha	42
Quadro 6. Comparação entre as diferentes tostas e o tempo de estágio, dos parâmetros da cor.....	44
Quadro 7. Comparação dos parâmetros da cor entre as diferentes tostas ao longo do tempo de estágio. (comparação de médias por ANOVA)	45
Quadro 8. Teor dos parâmetros da cor para as diferentes tostas consideradas (Comparação médias por ANOVA)	47
Quadro 9. Teor dos parâmetros da cor durante estágio (Comparação médias por ANOVA)	47
Quadro 10. Comparação dos teores de compostos fenólicos, entre as diferentes tostas e ao longo do tempo de estágio.	48
Quadro 11. Comparação dos teores de compostos fenólicos entre as diferentes tostas ao longo do tempo de estágio, (comparação de médias por ANOVA).....	49
Quadro 12. Teor dos compostos fenólicos para as diferentes tostas consideradas (mg/L) (Comparação médias por ANOVA).....	50
Quadro 13. Teor dos compostos fenólicos durante estágio (mg/L) (Comparação médias por ANOVA).	50
Quadro 14. Comparação dos teores de taninos, entre as diferentes tostas, ao longo do tempo de estágio.....	51
Quadro 15. Comparação dos teores de taninos entre as diferentes tostas, ao longo do tempo de estágio, (comparação de médias por ANOVA).	52
Quadro 16. Teor de taninos para as diferentes tostas consideradas (mg/L) (Comparação médias por ANOVA)	53
Quadro 17. Teor dos taninos durante estágio (mg/L) (Comparação médias por ANOVA) ...	53
Quadro 18. Model summary - variabilidade explicada com 3 dimensões do factor tempo ...	54
Quadro 19. Model summary - variabilidade explicada com 3 dimensões do factor tempo ...	55
Quadro 20. Model summary - variabilidade explicada com 3 dimensões do factor tempo ...	56



Quadro 21. Teores dos precursores de aroma no início e final do estágio considerados (μM) (Comparação médias por ANOVA).....	59
Quadro 22. Avaliação das características sensoriais de cor para as diferentes tostas e ao longo do tempo.....	59
Quadro 23. Avaliação dos compostos do aroma das diferentes tostas ao longo do estágio.	61
Quadro 24. Teores da variável “floral” ao longo do tempo.	62
Quadro 25. Teores da variável “Tabaco” em cada Tosta considerada.....	62
Quadro 26. Teores de Boisé em cada mês de estágio considerado.	62
Quadro 27. Avaliação das características sensoriais de Gosto e Satisfação Global para as diferentes tostas e ao longo do tempo.....	63



LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução dos pigmentos poliméricos ao longo do tempo (U.A.).....	48
Figura 2. Teor de Fenóis Não-flavonóides ao longo do tempo. (mg/L).....	51
Figura 3. Análise em componentes principais de todos os parâmetros, incluindo a testemunha, ao longo do tempo e consoante o tipo de tosta.	54
Figura 4. Análise em componentes principais de todos os parâmetros, sem a testemunha, ao longo do tempo e consoante o tipo de tosta.	55
Figura 5. Representação gráfica dos parâmetros da cor e compostos fenólicos, analisados em relação a dois componentes principais, e das 3 variáveis (2 – 2,5 meses; 3 – 5 meses; 4 – 7,5 meses; F1 – flavanóis monoméricos; F2 – taninos oligoméricos e F3 – taninos poliméricos).....	56
Figura 6. Análise em componentes principais de todos os parâmetros, sem a testemunha, ao longo do tempo e consoante o tipo de tosta.	57
Figura 7. Representação gráfica dos parâmetros dos taninos, analisados em relação a dois componentes principais, e das 3 variáveis (2 – 2,5 meses; 3 – 5 meses; 4 – 7,5 meses; F1 – flavanóis monoméricos; F2 – taninos oligoméricos e F3 – taninos poliméricos).	58



I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1 A madeira de carvalho em enologia

I.1.1 Breve enquadramento histórico

Na civilização Mediterrânea e em Portugal em particular, o vinho é um dos mais antigos símbolos de uma cultura que existe há muitos séculos. O vinho e a vinha são parte integrante de um património cultural e económico, num país que não sendo particularmente dotado para muitos tipos de agricultura, reúne condições excepcionais para a produção de alguns dos melhores vinhos do mundo.

A utilização da madeira associada à elaboração, conservação, mas sobretudo ao transporte dos vinhos é uma prática já bastante antiga.

O desenvolvimento e a vulgarização da utilização da madeira na conservação e transporte do vinho sofrem um grande impulso com o desenvolvimento do sector ligado ao Vinho do Porto. No entanto, a utilização da madeira não se restringiu única e exclusivamente ao sector vinícola, tendo outros produtos alimentares sido armazenados em tonéis ou barris de madeira.

Porém, no início do século XX, com o surgimento de novos materiais, como o plástico, as cubas em cimento e mais tarde em inox, assim como a vulgarização do comércio do vinho engarrafado, ocorre a uma recessão da industria da tanoaria. Contudo, no final da década de 60, surge um novo incentivo à utilização da madeira ao nível do estágio dos vinhos. Tal facto, advém de se ter reconhecido a influência positiva da madeira (nomeadamente de carvalho) sobre a qualidade dos vinhos (Dubois, 1989; Moutounet *et al.*, 1999). Hoje em dia, há um reconhecimento das suas potencialidades para o envelhecimento de vinhos e aguardentes.

Ao longo dos tempos, foram várias as madeiras utilizadas no fabrico dos barris e tonéis tendo sido as madeiras de castanheiro, de pinho, de eucalipto e de acácia, as que tiveram uma utilização mais generalizada.

As praticas enológicas e de tanoaria permitiram adquirir um conhecimento mais aprofundado sobre o comportamento tecnológico da madeira, levando a uma diferenciação da sua utilização em função das características deste. Constatou-se que algumas madeiras



não apresentavam as características mais adequadas para a finalidade, conduzindo a um progressivo abandono.

Porém, nos últimos tempos, a madeira de carvalho (*Quercus* sp.) foi eleita como aquela que apresenta um uso mais generalizado na elaboração e/ou conservação dos vinhos.

Hoje em dia, as madeiras de carvalho de origem francesa e americana ainda são objecto de vários estudos, que levam ao reconhecimento das suas potencialidades para o envelhecimento de vinhos e aguardentes.

I.1.2 Enquadramento botânico e espécies florestais utilizadas

O carvalho mais utilizado em tanoaria insere-se no género *Quercus* L., encontrando-se as diferentes espécies, classificadas em dois subgéneros: *Cyclobalanopsis* (madeira vermelha) típica das regiões tropicais e subtropicais; *Euquercus* (madeira branca) difundida por todo o mundo.

O subgénero *Euquercus* divide-se em 5 famílias (Chatonnet, 2000):

- *Cerris*: *Q. suber* L., *Q. cerris* L.;

- *Mesobalanus*

- *Lepidobalanus*: *Q. rubor* L., *Q. pyrenaica* Willd., *Q. canariensis* Willd., *Q. faginea* Lam., *Q. lusitanica* Lam., *Q. sessiliflora* Salisb., *Q. pubescens* Willd., *Q. bicolor* Willd., *Q. stellata* Wangenh., *Q. lyrata* Walt., *Q. michauxii* Nutt., *Q. pontica* KL Koch., *Q. macrocarpa* Michx., *Q. dentate* Thunberg., *Q. alba* L.;

- *Macrobalanus*

- *Erytrobalanus*: *Q. rubra* L., *Q. coccinea* Muenchh., *Q. palustris*, *Q. veluntina* Lam., *Q. falcate* Michx., *Q. ilicifolia* Wangenh., *Q. pallustris* Muenchh.;

É na família *Lepidobalanus* que surgem as três espécies com maior valor comercial em tanoaria, nomeadamente, *Q. rubor*, *Q. sessiliflora* e *Q. alba*.

Na América do Norte, o *Q. alba*, é das espécies com maior aptidão em tanoaria, a mais utilizada e a que ocupa maior área. A sua madeira destaca-se pela abundância em compostos aromáticos acompanhada pela escassez de compostos fenólicos. Apresenta grão fino e compacto, conferindo notas de coco muito características.

Na Europa, as áreas mais importantes de floresta de carvalho encontram-se em França, nas regiões de Centre (Allier), Limousin, Argonne, Borgogne e Vosges (Chatonnet, 1995).



Sendo as espécies *Q. sessiliflora* e *Q. robur*, as que ocupam maior área e que apresentam uma maior utilização na indústria da tanoaria (Mosedale *et al.*, 1999).

O *Q. robur* caracteriza-se por uma grande velocidade de crescimento, sendo a madeira mais porosa e com elevada concentração de taninos, rica em polifenóis extraíveis e relativamente pobre em compostos aromáticos.

O *Q. Sessiliflora* é uma madeira menos porosa e taninosa, com surpreendentes notas aromáticas, o que a torna ideal para envelhecimento ou fermentação de vinhos (Vales, 2003).

Em Portugal as principais áreas de carvalho encontram-se na Beira Interior, Trás-os-Montes e Gerês, sendo as espécies mais importantes para a tanoaria o *Q. pyrenaica* e o *Q. faginea*.

O *Q. pyrenaica* apresenta teores mais elevados de substância extraíveis e de taninos elágicos que as espécies francesas. É, tradicionalmente, utilizado no envelhecimento de aguardentes.

A qualidade da madeira não resulta só da espécie, factores como a idade da árvore, zona da árvore onde é obtida a madeira que vão ser aproveitadas, a sua origem geográfica e a orientação são igualmente importantes.

I.1.3 Origem geográfica da madeira

Relativamente à distribuição geográfica, a generalidade das diferentes espécies de carvalho, são encontradas especialmente no hemisfério norte. Sendo ainda possível encontrar um número considerável de espécies na zona euro-asiática, na bacia mediterrânea e ainda algumas espécies na América Central e na América do Sul (Keller, 1987).

Dependendo da origem geográfica, a madeira apresenta potencialidades características e distintas, tais como:

Carvalho Francês:

São inúmeras as florestas de França que possuem condições particulares para a produção de madeira de carvalho, que pela sua qualidade é uma mais valia para o vinho. É



mais suave, com aromas e sabores mais finos, destacando-se as especiarias e dá uma maior estrutura e longevidade ao vinho.

Carvalho das florestas de Limousin:

Floresta e árvores de tamanho médio e muito dispersas de carvalho sessile. Madeira muito porosa, de grão aberto. Muito utilizada pelos produtores de Cognac. Dá cor ao vinho (amarelo dourado) e perfuma rapidamente o vinho com grande finesse. Pouco agressivo no palato, com uma elegante baunilha presente.

Carvalho das florestas de Allier:

Solos pobres (sílica e argila) de floresta bem administrada (compassos pequenos) que produzem árvores de pequeno diâmetro e com crescimento lento. São madeiras de grão fino com taninos suaves, libertando o seu aroma com grande finesse. Denotam-se algumas especiarias, sendo o ideal para brancos e tintos.

Carvalho das florestas de Nevers, Tronçais e Bertranges (centro de França):

Os solos são ricos e húmidos, produzindo árvores de maior diâmetro com grão médio – fechado, que confere ao vinho aromas intensos e apimentados.

Nevers juntamente com Allier é uma das melhores madeiras a ser utilizada nas barricas. Contribui com especiarias, e se não for suficientemente tostado pode mostrar-se agressivo quanto ao teor de taninos.

Tronçais entra na concorrência com Allier e Nevers, liberta o seu aroma mais lentamente que o Allier, oferecendo um maior nível de finesse no palato. Tem o grão mais junto que todos os outros o que explica a percentagem de baixa extracção nos vinhos.

Carvalho das florestas de Vosges e Chatillon (norte de França)

Esta madeira tem um crescimento mais rápido em altitude, resultando num carácter mais distinto, libertando mais aromas associados a fenóis.

Vosges oferece um aroma suave e doce a baunilha que complementa a fruta, de textura macia no palato.

Carvalho das florestas de Jupilles

Esta floresta oferece bom potencial para o envelhecimento de vinhos brancos com um perfil aromático elegante e subtil.



Carvalho da Europa central e de Leste (Eslovénia, Rússia, Ucrânia e Bulgária)

As barricas de carvalho russo e ucraniano oferecem uma extracção mais lenta com um impacto menor nos vinhos, comparativamente ao eslovaco, que é mais rico em aromas de baunilha e especiarias.

O carvalho Húngaro, principalmente o das florestas de Tokaj, tem algum protagonismo, pois os seus solos ricos e o clima continental são ideais para a produção de *Q. petrae*, de grão fechado, idêntico ao de Allier.

Carvalho ibérico (Portugal e Espanha)

Os solos ricos e o clima mediterrânico são ideais para a produção de *Q. pedunculata*, contudo é o *Q. pyrenaica* que predomina na maior parte das florestas.

Segundo Dias (2008), o vinho estagiado em barricas de carvalho português apresentou características químicas de um vinho mais evoluído, relativamente aos vinhos estagiados em barricas de carvalho francês e americano.

Carvalho Americano:

Segundo vários autores, o carvalho americano apresenta uma maior complexidade aromática, com 2,5 vezes mais de baunilha, aparecendo por vezes mais doce lembrando côco ou piña colada. Esta madeira é mais pobre em compostos fenólicos, encontrando-se os vinhos mais suaves no final do estágio.

Assim, a par com a espécie, a origem geográfica vai, também, contribuir largamente para o conteúdo aromático e polifenólico da madeira.

I.1.4 Aspectos relativos à anatomia e propriedades físicas

A madeira é um material anisotrópico de estrutura anátomo-funcional complexa, que pode ser avaliada segundo três planos característicos (Carvalho, 1998): transversa, que é perpendicular ao eixo da árvore; radial, que secciona perpendicularmente os anéis de crescimento; e tangencial, que é tangente ao contorno de qualquer anel de crescimento.

O plano transversal do tronco revela, sucessivamente, na parte central a medula, em seguida o cerne, caracterizado por um conjunto de anéis mais centrais, fisiologicamente inactivos, e na zona mais exterior o borne, constituído por anéis de crescimento com coloração mais clara, fisiologicamente activos, conduzindo a seiva bruta ascendente.



Nas árvores das zonas temperadas, uma das características anatómicas, é o arranjo desigual do tecido lenhoso do anel de crescimento, resultante da actividade sazonal do câmbio. Estes são indicadores da idade da madeira, sendo possível distinguir, em cada anel, duas camadas, uma correspondente à formação de Primavera (início de estação) constituída por grandes vasos agrupados, e outra à de Outono (fim de estação) constituída por pequenos vasos, fibras e células do parênquima.

A transformação do borne em cerne resulta de alterações físicas, químicas e anatómicas que ocorrem na madeira. É visível um escurecimento, pela deposição de compostos extraíveis nas paredes celulares e pela obstrução dos grandes vasos por tilos (Feuillat *et al.*, 1998).

Relativamente aos aspectos estruturais observáveis no plano transversal, as madeiras costumam classificar-se quanto ao grão, em madeiras de grão grosseiro, médio e fino, conforme o diâmetro dos vasos.

A madeira do carvalho usada na tanoaria, normalmente considerada de grão grosseiro, é classificada por tanoeiros e enólogos na referência à qualidade, tendo em vista um determinado tipo de envelhecimento, com maior ou menor duração (Taransaud, 1976; Feuillat *et al.*, 1992; Chatonnet, 1995b; Vivas, 1995b) em grão fino, semi-fino e grosseiro. Esta noção de grão está relacionada com a largura dos anéis anuais de crescimento, a textura da madeira, a permeabilidade e a distribuição intrínseca no interior da madeira dos constituintes solúveis e insolúveis, sendo muito variáveis com a origem botânica e geográfica da madeira.

O critério de distinção entre as classes é variável e a definição deste conceito pelos tanoeiros tem variado ao longo do tempo. Considera-se grão fino, aquele cuja madeira possui um maior número de anéis sobrepostos (na ordem de 1 mm), formando uma “malha” mais apertada (crescimento lento), sendo o carvalho de Allier um dos exemplos. No grão grosseiro, os anéis de crescimento são largos (4 mm ou mais), como acontece no carvalho de Limousin.

No envelhecimento do vinho em barricas de carvalho, é o tipo de grão que determina a maior ou menor extensão do processo de oxidação. As madeiras de grão mais grosseiro são mais ricas em compostos extraíveis e taninos elágicos e contêm menor quantidade de compostos aromáticos, contrariamente às madeiras de grão fino.



Um aspecto muito importante associado à madeira é a sua grande variabilidade, a qual se reflecte a nível anatómico, físico e químico e para o qual contribuem factores genéticos, ecológicos e silvícolas (Keller, 1987). É assinalado por vários autores (Polge e Keller, 1973; Feuillat *et al.*, 1993; Feuillat e Keller, 1997; Vivas, 2000a) que, para além da variabilidade entre diferentes espécies, existe uma grande variabilidade entre indivíduos da mesma espécie.

I.1.5 Composição química

No geral, os constituintes químicos da madeira de carvalho podem ser divididos em dois grandes grupos de elementos (Haluke Irmouli, 1998; Fengel e Wegener, 1989; Vivas 2000): componentes macromoleculares das paredes celulares, fundamentalmente constituídos por celulose, hemicelulose, lenhina, proteínas e pectinas, que se encontram em todos os componentes da madeira, e os componentes de baixo peso molecular, elementos extraíveis e minerais, que se encontram em proporções variáveis dependendo de espécie para espécie.

Quadro 1. Composição química da madeira de carvalho e castanheiro (valores expressos em percentagem de peso seco) (Fengel e Wegener, 1989).

Espécies	Celulose	Hemiceluloses	Lenhina	Extraíveis em:		Cinzas
				Etanol-benzeno	Água quente	
Quercus robur L.	41,1	22,2	29,6	0,4	12,2	0,3
Quercus sp.						
Cerne	37,6	28,6	24,5	4,4		0,3
Borne	39,9	27,6	24,9	2,4		0,5
Quercus alba	50	22	32		5-10	n.d.
Castanea sativa Mill.	47,3	16,7	31,8	4,7		0,4

I.1.5.1 Os compostos orgânicos macromoleculares

A parede celular é constituída por uma malha ou rede de bipolímeros com ligações éster e glicosídicas (Vivas *et al.*, 1998).

Celulose

A celulose é o principal componente da parede celular, sendo um polímero homogéneo e linear com massa molecular elevada, que faz parte das fibras desta. Logo vai determinar as propriedades básicas da madeira, nomeadamente em termos da sua utilização em tanoaria.

Durante o processo de queima, em que há um aquecimento da celulose, produz-se aldeídos furânicos. As hexoses que fazem parte da constituição química da celulose conduzem à formação de hidroximetil-5-furfural e de metil-5-furfural.



O papel destes compostos, em termos organolépticos, não é determinante na madeira, no entanto, a maturação do vinho em madeira pode conduzir a transformações organolépticas interessantes (Haluk e Irmouli, 1998).

Hemicelulose

As hemiceluloses participam na estrutura base das paredes celulares. Pertencem a um grupo heterogéneo de polissacáridos que são biossintetizados por diferentes fracções de celulose, aparecendo associadas a estas por ligações não covalentes.

As hemiceluloses mais encontradas são polissacáridos complexos, como: xilanas, xiloglucanas e mananas. A o-acetilxilana é a principal hemicelulose na madeira de carvalho.

Estas são matérias facilmente hidrolisáveis em ácidos diluídos (acético e urânico), sem presença de catalisadores, assim como quando sujeito a tratamento hidrotérmico. Esta degradação pode ter uma influência indirecta na formação de substâncias aromáticas dos vinhos (Haluk e Irmouli, 1998).

O tratamento térmico conduz à formação de furfural a partir das pentoses constituintes das hemiceluloses.

Lenhina

As lenhinas, são polímeros tridimensionais de natureza fenólica, formados por copolimerização de dois álcoois fenilpropanóicos: o coniferílico e o sinapílico (Monties, 1992).

Existem diversos tipos de lenhina na madeira de carvalho: as extraíveis e as insolúveis. As lenhinas extraíveis, surgem quando em contacto com meios hidroalcolicos. Por outro lado, as lenhinas insolúveis, apresentam maiores quantidades de siringilo e são extraídas por ácido sulfúrico (Puech, 1981; Haluk e Irmouli, 1998; Vivas *et al.*, 1991).

A lenhina da madeira de carvalho é composta por unidades de guaiacol e siringol. É uma substância não glucídica, que em conjunto com a celulose, forma as paredes das células vegetais. É esta que confere impermeabilidade e rigidez à parede celular e desempenha um papel preponderante no suporte e condução.

Por degradação térmica, química ou biológica origina aldeídos benzóicos (vanilina e siringaldeído) e aldeídos cinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído) que são muito importantes no desenvolvimento de aromas no vinho (Masson *et al.*, 1996).

A máxima quantidade destes aldeídos fenólicos é encontrada em extractos de madeira com queima média, sendo o siringaldeído o mais abundante.

A degradação térmica pode provocar a oxidação dos aldeídos, conduzindo à formação de ácidos fenólicos, que normalmente não têm capacidade odorífera (Beyer e tal, 1991).



A degradação da lenhina faz aumentar a quantidade de ácidos cinâmicos, como os ferrúlico e p-cumárico (Chatonnet *et al.*, 1991), que são os precursores para a formação dos fenóis voláteis, vinil-fenol, etil-fenol e etil-guaiacol, por acção da *Brettanomyces*.

O eugenol é o fenol volátil mais abundante na madeira de carvalho e que contribuirá para o vinho com as suas notas aromáticas a cravinho.

Durante a queima, a termólise da lenhina produz elevadas quantidades de fenóis voláteis, sobretudo nas camadas superficiais, visto que são as mais expostas às altas temperaturas. Quando as temperaturas são muito elevadas (acima dos 230º) a reactividade térmica das lenhinas é muito baixa e, conseqüentemente, a síntese de fenóis diminui (Beyer *et al.*, 1991).

I.1.5.2 Compostos extraíveis

Os compostos extraíveis da madeira pertencem diversas famílias químicas, sendo a sua classificação um pouco controversa. Podem ser divididos em orgânicos, habitualmente designados por extraíveis e em inorgânicos ou cinzas.

Embora se encontrem em menor quantidade (cerca de 10%), os compostos extraíveis, vão desempenhar um papel preponderante nas propriedades e qualidades tecnológicas das madeiras utilizadas na tanoaria. Estes, podem ser derivados dos biopolímeros de alta massa molecular ou ser depositos pela seiva, sem participar na estrutura da parede celular (Masson *et al.*, 1996).

Segundo Canas, 2003, no vasto grupo dos compostos extraíveis da madeira, destacam-se os de natureza orgânica, que integram os seguintes compostos: ácidos gordos (Nishimura *et al.*, 1983; Nykanen, 1986; Chatonnet, 1995b), ácidos alifáticos (Nishimura *et al.*, 1983; Fengel e Wegener, 1989), álcoois (Nishimura *et al.*, 1983; Fengel e Wegener, 1989), glúcidos (Weissman *et al.* 1989), compostos terpénicos (Nishimura *et al.*, 1983; Chatonnet, 1995b), norisoprenóides (Nishimura *et al.*, 1983; Chatonnet, 1995b; Masson *et al.*, 1996), carotenóides (Masson *et al.*, 1997), esteróides (Masson *et al.*, 1996) e lactonas (Nishimura e Massuda, 1971; Chatonnet, 1995b; Masson *et al.*, 1995a).

Na madeira poderão, ainda, encontrar-se compostos fenólicos (Masson *et al.*, 1996) e aldeídos furânicos. Estes vão desempenhar um importante papel nas alterações e características dos vinhos aí conservados.

Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos, caracterizam-se por possuírem pelo menos um grupo funcional, um radical hidroxilo ligado a um átomo de carbono que pertence a um anel benzóico. Devido à mobilidade do seu átomo de hidrogénio, são muito reactivos (Ribéreau-Gayon, 1968).



As suas principais propriedades dos compostos fenólicos são:

- a capacidade de complexação com outras substâncias, evidente nos complexos taninos-proteínas (Ribéreau-Gayon, 1968), determinando a adstringência de um vinho. Alguns estudos indicam que as procianidinas estabelecem ligações por pontes de hidrogénio e os taninos hidrolisáveis ligam-se por forças hidrofóbicas, o que pode explicar a menor adstringência dos elagitaninos comparativamente aos condensados (Roux *et al.*, 1980; Pallenbach *et al.*, 1993).

- a solubilidade, depende do tipo de compostos, da sua massa molecular e se se encontra livre ou polimerizada. A polimerização reduz a solubilidade e conseqüentemente a adstringência (Scalbert *et al.*, 1990).

- a oxidabilidade, depende da massa molecular, da configuração do número e posição dos substituintes, e das condições do meio. Há uma redução de oxigénio para outras reacções, formação de quelatos com iões metálicos, combinação com quinonas, inibição da formação de radicais livres (superóxidos, hidroxilo, e peróxido) (Vivas e Glories, 1993).

Estes dividem-se em duas classes, a dos flavonóides e a dos não flavonóides, distinguindo-se pela sua estrutura carbonada específica (Ribéreau-Gayon, 1968).

Na madeira de carvalho, cerca de 90% destes compostos são não flavonóides.

Os compostos fenólicos, desempenham um papel fundamental nas alterações e nas características dos vinhos conservados em madeira de carvalho.

Ácidos fenólicos

A madeira de carvalho contém seis ácidos fenólicos livres: ácido gálgico, vanílico, siríngico, p-cumárico, ferúlico e cafeico (Vivas, 2002). Os três primeiros pertencem aos ácidos benzóicos, com estruturas em C_7 (C_6-C_1), os restantes pertencem aos ácidos cinâmicos, com estruturas em C_9 (C_6-C_3), que podem encontrar-se na forma livre e, sobretudo, esterificados com glucose (Pearl *et al.*, 1957; Ribéreau-Gayon, 1968; Monties, 1987, Seikel *et al.*, 1971; Rice-Evans *et al.*, 1996). Salienta-se o ácido gálgico, pela diversidade de ésteres em que se encontra, desde ésteres simples até mais complexos.

É ainda possível encontrar, na madeira, ácido elágico que resulta da hidrólise parcial dos taninos elágicos e dos taninos gálgicos (Scalbert *et al.*, 1986; Vivas, 2002).

Aldeídos fenólicos

A madeira de carvalho contém quatro aldeídos fenólicos, que podem ser classificados segundo dois critérios (Canas, 2003):



i) pelo número de átomos de carbono – em benzóicos (vanilina e siringaldeido), com estruturas em C_7 (C_6-C_1), e em cinâmicos (coniferaldeido e sinapaldeido), com estruturas em C_9 (C_6-C_3);

ii) pelo número de grupos metoxilo – em guaiacilo (monometoxilados), como a vanilina e coniferaldeido, e em siringilo (bimetoxilados), como o siringaldeido e sinapaldeido.

A presença destes compostos resulta da degradação química da madeira, nomeadamente como resultado dos processos de degradação térmica da madeira.

Os aldeídos fenólicos podem encontrar-se na forma livre, ligados aos constituintes da parede celular, particularmente à lenhina (Guymon e Crowell, 1968; Ribéreau-Gayon, 1968; Monties, 1987).

Aldeídos furânicos

Estes compostos encontram-se em quantidades muito reduzidas na madeira de carvalho, sendo produzidos em quantidades apreciáveis durante o tratamento térmico. São compostos heterocíclicos, que contêm um anel furânico, podendo ser divididos em furfural, 5-metil-furfural, 5-hidroxi-metil-furfural (Puech e Maga, 1993; Masson *et al.*, 1996; Barbe *et al.*, 1998).

Taninos

Os taninos são polifenóis capazes de precipitar proteínas em soluções aquosas e estão presentes nos tecidos vegetais, principalmente em grandes quantidades nas madeiras, como por exemplo na dos carvalhos.

Do ponto de vista químico, os taninos são moléculas fenólicas relativamente volumosas que derivam da polimerização das moléculas monoméricas com propriedades fenólicas e cuja configuração espacial está relacionada com a sua reactividade. É necessário que a sua dimensão seja suficientemente grande para que possam originar ligações estáveis com as proteínas.

Estes compostos podem-se dividir em taninos hidrolisáveis e condensados, de acordo com a natureza da molécula elementar.

Taninos hidrolisáveis

Estes compostos, são constituídos por uma molécula de açúcar, normalmente β -D-Glucose, esterificada com ácido gálgico ou com ácido hexahidroxidifenílico. São facilmente hidrolisáveis por via enzimática ou em condições ácidas ou básicas, dando origem ao ácido gálgico (taninos gálgicos) e ácido elágico (taninos elágicos).



O ácido elágico, que eventualmente está presente no vinho, pode ter origem na madeira das barricas ou por adição de taninos. Pelo contrário o ácido gálgico, pode ter origem nas películas ou nas grainhas.

Taninos elágicos ou elagitaninos

Aos taninos elágicos é dado um destaque especial, dado que se encontram na madeira de carvalho, até 10% de matéria seca (Scalbert et al 1988), e que ao longo do tempo migram para o vinho.

A estrutura destes compostos é constituída por uma cadeia glicosídica linear, em que os grupos hidroxilo se encontram esterificados com funções carboxílicas dos grupos hexahidroxidifénicos e nonahidroxitrifénicos. Pode ainda existir um polialcool em C₅, no carbono C₁ da glucose, sendo considerado um açúcar residual. Quando sujeitos a hidrólise originam ácido dihidroxidifenílico, que se transforma em ácido elágico (Gross, 1992).

Actualmente é aceite pela comunidade científica, que na madeira de carvalho estão presentes oito taninos elágicos, quatro monómeros (vescalagina, castalagina, grandinina e roburina-E) e quatro dímeros (roburinas A, B, C e D).

Todas estas moléculas são hidrossolúveis passando rapidamente para a solução em meios hidroalcolicos, como por exemplo o vinho. A sua oxidação e a sua propriedade sensorial representam um papel importante nos vinhos tintos e brancos produzidos em barricas.

A vescalagina e a castalagina são as principais formas de taninos elágicos, estando presentes na madeira em maiores quantidades (Jordão, 2007).

São ainda conhecidos outros dois compostos derivados - a vescalina e a castalina. Mas como são ésteres do ácido nonahidroxitrifenílico e da glucose, não são considerados elagitaninos, porque não libertam ácido elágico após a hidrólise. No entanto, em diversos estudos sobre os compostos químicos da madeira, são incluídos devido à sua semelhança com os elagitaninos (Ribéreau-Gayon, 2005).

Taninos condensados

Os taninos condensados ou proantocianidinas, são compostos oligoméricos e poliméricos, com capacidade de libertar as antocianidinas. São constituídos por unidades de 3-flavanóis: (+) catequina e (-) epicatequina (Canas, 2003).

A sua presença na madeira é muito reduzida, contando apenas com 0,03% da matéria seca (Scalbert *et al.*, 1989; Chatonnet, 1995b).



Outros

Na madeira de carvalho, foram detectados outros compostos extraíveis, embora menos representativos, tais como, as cumarinas, as lenhanas, os ésteres fenólicos e as fenilcetonas (Seikel *et al.*, 1971).

Segundo Chatonnet (1992), os fenóis voláteis formados por degradação da lenhina são encontrados em maiores quantidades na madeira queimada, sendo raros na madeira não queimada. Assim como, as fenil-cetonas (acetovanilina e acetosiringona), apenas, surgem por acção da queima.

No caso das cumarinas, são benzo- α -pironas substituídas. Formam-se a partir de ácidos cinâmicos por ciclização da sua cadeia lateral. A sua distribuição na natureza é muito limitada, encontrando-se na madeira de carvalho na forma de agliconas, designadamente de escopoletina (Ribéreau-Gayon, 1968).

I.1.5.3 Principais factores que afectam a composição química

A composição química da madeira apresenta uma grande variabilidade, afectando de forma marcante os elementos extraíveis, quer do ponto de vista quantitativo como qualitativo. Os principais factores que determinam esta variabilidade são, a espécie botânica, a origem geográfica, a diferença entre árvores da mesma floresta e a idade da árvore. Evidentemente, que as diferentes práticas de tanoaria, de enologia e de análise, também vão determinar estas diferenças.

Variabilidade interespecífica

A quantidade e diversidade de compostos químicos na madeira dependem muito da espécie botânica, sendo diferenciada pelo teor de polifenóis extraíveis, ácidos e aldeídos fenólicos, elagitaninos e lenhanas.

Segundo Jordão (2005), relativamente ao teor de elagitaninos, existe uma elevada variação destes compostos entre as espécies europeias e americana. Mesmo dentro das europeias os teores são mais elevados no *Q. robur*, comparativamente a outros.

Também ao nível dos diferentes compostos fenólicos extraíveis, diversos estudos demonstram que, existem em maiores quantidades nas madeiras de carvalho americano relativamente aos europeus.

Contudo, espécies distintas podem apresentar semelhanças na composição química devido à existência de uma elevada variabilidade intraespecífica.



Variabilidade intraespecífica

A natureza química e a concentração de compostos fenólicos dependem, também, da origem geográfica, estando relacionada com as condições edafo-climáticas e as práticas silvícolas.

Têm sido detectadas diferenças na composição química da madeira entre árvores da mesma floresta, aparecendo indivíduos cujas características se afastam das que são típicas da espécie. Estas variações individuais advêm de fenómenos de origem química, que envolvem mecanismos de hidrólise e de oxidação de compostos, sendo ainda de considerar as questões relacionadas com os factores genéticos.

Como existem diferenças histológicas e as características anatómicas são, também, influenciadas por outros factores que afectam a velocidade crescimento da árvore, será a interacção espécie/origem geográfica/aspectos histológicos que irá determinar a composição química, nomeadamente ao nível dos compostos fenólicos (Mosedale, 1995).

Outro factor de grande importância é a idade da árvore, pois durante a sua existência ocorrem alterações quantitativas e qualitativas ao nível da composição química, como resultado das alterações fisiológicas. Segundo alguns autores (Peng *et al.*, 1991), há uma tendência para que nos primeiros anos de vida (25 anos) haja um aumento significativo do teor de taninos elágicos e ácido elágico da madeira. Em seguida, os valores dos taninos começam a decrescer gradualmente, enquanto os do ácido elágico estabilizam.

Para esta evolução parecem ocorrer dois tipos de fenómenos: uma lenta oxidação com consequente polimerização dos taninos elágicos, promovendo um aumento da fracção insolúvel ou copolimerização com os componentes da parede celular; e uma hidrólise, que conduz a um aumento do teor de ácido elágico e de vescalagina (Peng *et al.*, 1991; Viriot *et al.*, 1993; Vivas, 2000).

Segundo Canas (2003), tais alterações qualitativas e quantitativas terão repercussões fisiológicas muito importantes, havendo alterações da adstringência e toxicidade dos taninos e consideráveis implicações práticas, que se irão reflectir na composição e características organolépticas dos produtos enológicos e consequentemente do vinho.

I.1.6 Aptidão para uso na tanoaria

A utilização da madeira de carvalho em tanoaria, no fabrico de barricas para a conservação dos vinhos e aguardentes, resulta das propriedades específicas que esta apresenta. Vários são os factores que explicam esta especificidade, nomeadamente, as



características anatómicas da madeira, as propriedades físicas, na sua porosidade, e ainda as suas propriedades químicas, na presença de substâncias extraíveis.

Segundo Vivas (2002), a escolha desta madeira resume-se simplesmente ao facto desta quando em contacto com o vinho favorecer as características gustativas dos vinhos e seus derivados. Trata-se pois de uma definição simples mas que resume e justifica a utilização deste material na indústria tanoeira e consequentemente na enologia moderna.

De acordo com vários autores (Feullat e Keller, 1997; Haluk e Irmouli, 1998; Vivas, 2002), a utilização da madeira de carvalho justifica-se, para a produção de barricas destinadas à conservação dos vinhos, visto obedecer a um conjunto de características que de seguida se apresentam:

- Grande facilidade de fendilhamento, possibilitando uma fácil obtenção das aduelas.
- Adequada flexibilidade, que permite a ocorrência da vergatura das aduelas e quando da constituição das vasilhas.
- Bom isolamento térmico, que possibilita a protecção do vinho relativamente às temperaturas exteriores, nomeadamente das caves de conservação.
- Elevada dureza e durabilidade, que será indispensável para assegurar uma boa resistência mecânica do material e longevidade.
- Porosidade ligeira, que permitirá simultaneamente uma adequada permeabilidade dos gases (nomeadamente ao oxigénio) e uma estanquicidade da vasilha. A permeabilidade ao oxigénio, favorece a oxidação e a ocorrência de outros mecanismos físico-químicos característicos da conservação dos vinhos em madeira.
- Composição química adequada, que contribui para uma melhoria das características físico-químicas e organolépticas dos vinhos conservados em vasilhas de madeira de carvalho.
- Resistência ao ataque de microrganismos, devido fundamentalmente à presença de taninos que funcionam como elementos protectores da madeira e logo contribuindo para o aumento da sua durabilidade, reduzindo assim os perigos de actividade microbiológica nefasta nos líquidos nela contidos.

I.2 Processo de fabrico das barricas

Até à construção da barrica, a madeira é sujeita a diferentes operações com importância para a sua qualidade.



I.2.1 Selecção da madeira

Na selecção da madeira tem-se em consideração o “grão”, a origem geográfica e a espécie, tendo sempre em consideração as propriedades que a tornam apta para a tanoaria.

Os principais aspectos a ter em conta são, garantir estanquicidade da barrica e não comprometer a vergatura das aduelas (Boeglin *et al.*, 1993). Para tal, a madeira terá que ser completamente desprovida de nós, sem defeitos e com um diâmetro mínimo de 35 cm (Keller, 1987; Moutounet *et al.*, 1999), apenas se aproveitando o quarto inferior do tronco (Vivas *et al.*, 1996c). Por outro lado, deverão ter-se em conta outras características, como a facilidade de curvatura, o bom isolamento térmico e uma ligeira porosidade para favorecer a oxidação (Vivas, 2002).

I.2.2 Obtenção de pranchas de madeira

O corte do tronco deve respeitar os veios da madeira, devendo ser dividido em toros mais pequenos para evitar eventuais perdas de matérias-primas (www.boutes.com).

Em seguida, procede-se ao fendimento ou secagem, dependendo das características anatómicas da madeira.

Nas espécies oriundas dos Estados Unidos (*Q. alba* L. e espécies afins) permitem que a obtenção de pranchas a partir do tronco seja feita por serragem, permitindo um melhor aproveitamento do tronco e reduzir as perdas económicas (Moutounet *et al.*, 1999).

Nas espécies europeias, a técnica mais utilizada é o fendimento, de forma a preservar a estanquicidade.

Após o fendimento, são desprezadas a casca, o borne e a medula, apenas sendo utilizado o duramen na obtenção de pranchas. Estas, livres de imperfeições, são calibradas e colocado em pilhas.

I.2.3 Secagem

O processo de secagem da madeira promove uma desidratação e conseqüentemente uma redução do seu volume.

O nível de humidade da madeira deve ficar em equilíbrio com a higrometria ambiente, de forma a assegurar uma boa estabilidade e resistência mecânica das aduelas. Assim, inicialmente as pranchas de madeira apresentam uma humidade de 65-70%, devendo estes valores baixarem até aos 13-15%.



Segundo Vivas (2002), o processo de secagem deverá ser lento, de forma a limitar as perdas associadas ao aparecimento de fendas e rupturas das fibras.

A secagem da madeira envolve uma degradação lenta de estruturas químicas, pela ocorrência de reacções químicas como (4th I.B.S., 1999):

- degradação das ligações químicas que ligam os principais polímeros como, a celulose, hemicelulose e lenhina;
- modificação dos taninos, incluindo a hidrólise e/ou polimerização;
- caramelização das hemiceluloses;
- despolimerização das lenhinas.

São dois os processos de secagem mais utilizados, nomeadamente:

1.2.3.1 Secagem natural (“air” ou “natural” seasoning)

Tradicionalmente, a secagem é natural, sendo as pranchas de madeira colocadas em pilhas e depositadas em parques ao ar livre, durante vários meses, 24 para ripas de 21 mm e 36 para ripas de 28 mm. Estes parques localizam-se em áreas planas e descongestionadas para facilitar uma livre circulação do vento, boa insolação e exposição pluviométrica. As pilhas são sobrelevadas, evitando o apodrecimento e projecção de terras e devem permitir uma boa circulação do ar.

De acordo com Vivas (2002), o óptimo das condições climáticas para uma boa secagem são: temperatura média anual entre 15 e 20°C, amplitudes térmicas entre 12 e 15°C e precipitação média anual entre 900 e 1200mm.

Nos primeiros 10 meses, ocorre uma desidratação mais intensa, sendo seguida de um período em que a madeira vai “maturar”, melhorando as suas qualidades físicas, aromáticas e organolépticas.

A secagem é heterogénea, consoante a posição que a madeira ocupa na pilha. Para uma boa homogeneização da secagem, deverá refazer-se a pilha e proceder-se à sua permuta dentro do parque, anual ou bianualmente (Chatonnet *et al.*, 1994a; Larignon *et al.*, 1994).

Durante este processo não ocorre apenas uma perda de humidade, uma vez que a madeira é sujeita a um conjunto de fenómenos físicos como a chuva, radiação ultra-violeta e variações de temperatura; químicos e bioquímicos que envolvem os biopolímeros e os compostos extraíveis (Joseph e Marché, 1972).

Algumas destas alterações na madeira originam perdas de substâncias fenólicas hidrossolúveis, principalmente ao nível dos taninos elágicos e das cumarinas. Estas perdas ocorrem devido a vários mecanismos, nomeadamente a lixiviação pela chuva (Marché e Joseph, 1975; Vivas e Glories, 1996; Cadahia *et al.*, 2001b), processos de degradação oxidativa (Chatonnet *et al.*, 1994) e devido à actividade enzimática provocada pela presença



de fungos (Vivas e Glories, 1993; Vivas *et al.*, 1997). A degradação oxidativa forma polímeros que conduzem ao acastanhamento (Klumpers *et al.*, 1994), precipitação dos taninos oligoméricos e sua polimerização (Peng *et al.*, 1991). As cumarinas glicosiladas com sabor amargo são hidrolisadas em formas agliconas, tornando-se neutras ou ligeiramente ácidas.

Apesar de a operação de queima ser a que mais influencia a concentração dos compostos com potencial aromático, a secagem tem um efeito limitado mas não negligenciável. Este é mais evidente ao nível dos teores de lactonas, mas também se verificam ao nível dos teores de alguns fenóis voláteis, como o eugenol e no aumento dos teores de alguns aldeídos fenólicos, como a vanilina, o seringaldeído e o coniferaldeído (Sefton *et al.*, 1993; Swan *et al.*, 1993; Chatonnet *et al.*, 1994; Cadahía *et al.*, 2001a). Esta operação também conduz a uma oxidação dos aldeídos benzóicos, originando ácidos fenólicos, ácido vanílico e seringico (Chatonnet *et al.*, 1994).

1.2.3.2 Secagem artificial (“kiln-dried” ou “artificial” seasoning)

Neste processo recorre-se a fornos de secagem ou desumificadores, que possibilitam o controlo da humidade, temperatura e velocidade do ar (Melo, 1999). As pranchas são colocadas em secadores, com ventilação forçada e temperaturas entre os 40-60°C, o que permite reduzir o tempo de secagem para 1 mês.

Como a madeira verde exige uma secagem gradual para evitar fissuras e manter a sua integridade física, recorre-se a alternâncias de tempos de secagem de extensão variável com períodos de estabilização em local seco e ventilado.

Este tipo de secagem vai ter repercussões no desenvolvimento de certos compostos da madeira, não ocorrendo a maioria das reacções de hidrólise. Segundo Ribéreau *et al.* (2000), a madeira seca em forno tem maior conteúdo de taninos adstringentes e cumarinas amargas, enquanto o eugenol, vanilina e metil octalactona apresentam menores quantidades.

A secagem natural apresenta-se mais vantajosa para a obtenção de vinhos de qualidade, pois provoca modificações mais profundas e melhores maturações das madeiras, enquanto que a secagem artificial é um processo mais rápido e homogéneo.

Por vezes recorre-se à combinação destas duas técnicas, para beneficiar das vantagens de cada um dos processos.



I.2.4 Obtenção de aduelas e formação da vasilha

Após a secagem das pranchas, são realizadas algumas operações de preparação com vista à obtenção de aduelas. Numa primeira fase, são esquivadas e torneadas, conferindo uma forma paralelepipedica rectangular, estreitando do centro para as extremidades, uma forma abaulada, eliminando defeitos e ainda realizar o seu alisamento.

Cada aduela é escolhida de acordo com sua cor e largura, a fim de garantir uma estética agradável (www.boutes.com). Estas encontram-se em condições para se proceder à junção, através das faces correspondentes aos planos tangenciais são posicionados lado a lado em círculo para a fase de elevação (www.boutes.com) e à formação do corpo da barrica, com o auxílio de aros metálicos provisórios (keller, 1987). O número e dimensão das aduelas vão depender do modelo e capacidade da barrica a fabricar.

I.2.5 Tratamento térmico

O tratamento térmico das aduelas, tem como objectivo facilitar a vergatura das aduelas. Porem, sob o ponto de vista enológico, produz um conjunto de alterações ao nível da sua composição química, que serão essenciais para conferir as características físico-químicas e sensoriais próprias dos vinhos estagiados em barricas de madeira.

I.2.5.1 Vergatura das aduelas

Esta operação possibilita a obtenção da forma final das barricas, e leva a modificações na estrutura física e composição química da madeira. Pois, recorre-se ao aquecimento, em combinação com o humedecimento, para alterar a plasticidade das fibras da madeira, tornando esta moldável e conseqüentemente permitir/facilitar a vergatura das aduelas, sem que haja ruptura dos tecidos.

Segundo Chatonnet e Boidron (1989), o aquecimento é relativamente longo, com uma duração de 20-30 minutos. As temperaturas sofrem um aumento gradual, sendo variáveis com a altura e profundidade da aduela.

Há uma grande discrepância dos parâmetros térmicos em conformidade com o protocolo, quanto à intensidade do fogacho e à frequência do humedecimento.

O fogacho poderá ser realizado em aquecedores alimentados por restos de madeira (www.boutes.com).

Na fase final da vergatura, realiza-se o aperto das aduelas, originando uma forma definitiva da barrica.



I.2.5.2 Queima das aduelas

A queima é a operação mais importante no processo de fabrico da barrica, cuja qualidade depende estreitamente da qualidade da barrica.

Comparando-se as mesmas madeiras, mas umas tostadas e outras não, pode-se observar que durante o processo de queima, a concentração dos diversos compostos voláteis poderá aumentar para o dobro (Jordão *et al.*, 2005a).

O controlo desta operação é de alguma complexidade, pois os diferentes níveis de queima resultam do binómio tempo/temperatura, sendo-lhe atribuída a designação de queima ligeira, queima média e queima forte. Mas, na realidade, existe algum empirismo nesta operação, pois a subjectividade com que é feita e a forma da sua apreciação baseada no aspecto visual e no aroma, torna difícil padronizar cada nível de queima.

Os valores de tempo e temperaturas (medidas a meio da cartola) registados por Chatonnet e Boidron (1989) e praticados por algumas tanoarias, para madeira de carvalho com fecho da parte superior da barrica durante a queima, são os seguintes:

Queima Ligeira

As temperaturas rondam os 180°C, durante 5 minutos.

O interior da barrica fica com um aspecto esponjoso, devido à modificação das lenhinas e hemicelulose, mantendo-se a celulose inalterável.

Queima média

Temperaturas a rondar os 200°C, durante 7,5 minutos.

Os componentes superficiais parietais desaparecem por fusão.

Queima forte

Temperaturas a rondar os 220°C, durante 11,6 minutos.

A estrutura celular é afectada, empolando e criando fissuras muito apertadas à superfície.

O processo é, ainda, influenciado por diversos factores, tais como: o nível de humidade inicial da madeira (Hale *et al.*, 1999); o movimento convectivo do ar durante a queima (Matricardi e Waterhouse, 1999), determinado pela posição da barrica relativamente ao solo e pelo fecho ou não da abertura superior (Chatonnet *et al.*, 1993; Matricardi e Waterhouse, 1999); dimensão do fogacho, o seu nível de alimentação e frequência (Chatonnet *et al.*, 1993; Matricardi e Waterhouse, 1999); periodicidade e tipo de humedecimento (Chatonnet e Boidron, 1989; Matricardi e Waterhouse, 1999).



Durante esta operação, ocorre uma alteração da estrutura da madeira, ficando mais acessível aos solventes, e conseqüentemente uma maior facilidade de extracção dos seus componentes (Hillis, 1984; Monties, 1987b; Fengel e Wegener, 1989).

Alguns dos elementos químicos que compõem a madeira (celulose, hemicelulose, lenhinas e outros compostos extraíveis), quando submetidos a uma certa temperatura, num dado intervalo de tempo, ocorrem varias reacções de pirólise e hidropirólise que vão provocar uma degradação dos biopolímeros, originando diversos novos produtos.

A **hemicelulose** é a mais termosensível, mesmo com temperaturas relativamente baixas (120°-130°), ocorre a sua despolimerização e desidratação. Da degradação das pentoses resulta a formação e acumulação de furfural (Hodge, 1967).

A natureza cristalina da **celulose** torna-a mais resistente à temperatura, sendo a partir dos 200°C que esta apresenta uma degradação considerável (Fengel e Wegener, 1980). A sua degradação térmica envolve reacções de desidratação e oxidação, formando compostos como o hidroximetilfurfural e o 5-metilfurfural. A celulose apresenta uma elevada resistência térmica, o que justifica as baixas concentrações destes compostos na madeira queimada.

A degradação da **lenhina** é um dos aspectos mais importantes para a composição da madeira e conseqüentemente, a qualidade da barrica, visto que se formam diversos compostos com grande impacto aromático para o vinho, como sejam os fenóis voláteis (eugenol e guaiacol) e aldeídos benzóicos (vanilina e seringaldeído).

A lenhina apenas começa a sofrer transformação a partir dos 120°C, acima deste valor e com temperaturas moderadas (120 – 150°C) ocorre descarboxilação e clivagem das ligações nas unidades terminais da lenhina, com formação de aldeídos cinâmicos de estruturas coniferaldeído e sinapaldeído. A temperaturas mais elevadas (185 – 215°C) pode existir clivagem oxidativa das ligações C-C, originando teores máximos de aldeídos benzóicos, como a vanilina e o seringaldeído. A partir destas temperaturas, os aldeídos fenólicos entretanto formados originam, por descarboxilação, os correspondentes ácidos fenólicos, ácido vanílico e ácido siríngico. Acima dos 195°C inicia-se a degradação dos ácidos fenólicos, que conduz ao aparecimento dos cresóis, guaiacol e diversos gases.

A degradação dos **lípidos** ocorre a temperaturas elevadas, originando as lactonas sob a forma de dois isómeros, a cis e a trans β -metil- γ -octalactona. Os níveis destes compostos vão aumentando ao longo da queimas, mas se ocorrerem temperaturas excessivamente elevadas começam a diminuir, podendo mesmo ocorrer a sua destruição total.



Estes compostos são responsáveis pelo aroma a madeira que se encontra nos vinhos estagiados em barricas.

Os **taninos elágicos** são os principais compostos extraíveis da madeira não queimada, mas a degradação que sofrem durante o processo de queima da madeira, vai reduzir os seus teores. Logo a sua presença nas barricas e conseqüentemente nos vinhos vai ser mais limitada. Por outro lado, ocorre um incremento dos valores de ácido elágico, cuja acumulação deve-se ao elevado ponto de fusão.

Segundo Jordão *et al.* (2005b), os elagitaninos de diferentes madeiras são afectados pelo processo de queima. Mas as diferentes concentrações destes e dos compostos extraíveis não dependem só da queima, mas também, das propriedades físicas e estrutura da madeira. Como acontece, por exemplo, com a vescalagina e a roburina E, pois são mais termosensíveis que a castalagina e a roburina D.

A degradação dos taninos elágicos durante a queima da madeira leva ao aumento dos teores de ácido gálico.

Estes compostos, resultantes da termodegradação, vão ter um papel preponderante em termos enológicos, pois migram da madeira para o vinho, determinando fortemente as características físico-químicas e sensoriais deste.

Segundo Jordão *et al.* (2005b), a queima da madeira durante longos períodos, pode originar uma decomposição descontrolada dos compostos, originando menores quantidades de compostos reactivos ou levando mesmo à sua destruição.

A queima poderá, também, corrigir algumas características menos desejáveis da madeira, como reduzir o carácter resinoso ou o teor de taninos quando estes se apresentam em excesso para o objectivo pretendido.

I.2.6 Montagem dos tampos e acabamento

Na preparação dos tampos são utilizadas aduelas mais pequenas, normalmente sem tratamento térmico, que são encaixadas sobre cavilhas de madeira. Para garantir a sua estanquicidade, coloca-se um pedaço de tábua entre cada aduela. Para a colocação dos tampos faz-se uma ranhura, na parte superior e inferior da barrica, onde depois se procede ao encaixe dos mesmos.

Para a colocação do batoque, é feito um orifício no corpo da barrica.

Posteriormente são colocados os aros metálicos definitivos, que vão conferir maior resistência e isolar as junções das aduelas. Em seguida, procede-se à verificação da estanquicidade da barrica, enchendo-a com água.



Podem ainda ser realizadas operações de lixagem e eventuais marcações.

I.3 A conservação e maturação dos vinhos em barricas de madeira

O envelhecimento, designado por maturação na literatura inglesa, resulta da estadia prolongada das bebidas em barricas de madeira, da qual resulta uma grande diferença na qualidade do sabor da bebida envelhecida em comparação com a da bebida jovem e sem envelhecimento. De facto, ocorre uma alteração do perfil sensorial dos vinhos durante o estágio, que vai ser muito influenciada pelo nível de queima da barrica utilizada.

Porém, quando se pretende obter vinhos tintos com uma capacidade de envelhecimento mais longo, terão que ser tidos em conta diversos aspectos. Assim, além da adequada maturação das uvas, a fermentação e a realização de macerações mais prolongadas para favorecer a extracção de compostos fenólicos (principalmente antocianas e taninos), o tipo de conservação/envelhecimento assume um papel preponderante, visto que se pretende um vinho que além de apresentar características de envelhecimento, deverá possuir uma complexidade de aromas e sabores acima da média.

Durante este envelhecimento, o vinho sofre um conjunto de transformações que conduzem, entre outras, a uma maior estabilidade da cor e uma modificação das suas características químicas e sensoriais. São vários os factores responsáveis por essa transformação, alguns já foram abordados anteriormente, como, o nível de variabilidade da composição química da madeira.

Porém, ocorrem outros factores, que devem ser tidos consideração, como a difusão lenta e continuada do oxigénio através dos poros da madeira, a transferência de compostos químicos da madeira para o vinho, a dimensão da barrica e o tempo de estágio. Também se verifica remoção do CO₂, clarificação espontânea do vinho, adsorção pela madeira de compostos fenólicos e maior sensibilidade do vinho à temperatura exterior.

I.3.1 Modificações físico-químicas dos vinhos

As trocas gasosas através da madeira das barricas ocorrem devido a fissuras entre as aduelas, pelo batoque e ainda aquando das trasfegas periódicas e atestos.

Este processo induz uma constante dissolução do oxigénio no vinho, ocorrendo várias reacções redox, que irão formar compostos instáveis. Por outro lado, verifica-se uma



oxidação do etanol que conduz à formação de acetaldeído, que vai participar na copolimerização dos flavonóides e das antocianinas. Este processo é favorecido pela presença de catalisadores como o ácido gálgico (Es-Safi *et al.*, 1999).

A incorporação destas quantidades limitadas de oxigénio vai, também, permitir um conjunto de alterações na cor e adstringência do vinho. Ao longo do tempo, a cor vai-se modificando, devido às alterações das antocianinas que se vão associar aos taninos condensados por pontes de etanal, resultando uma combinação mais estável e pouco sensível à descoloração.

Durante o envelhecimento, observa-se uma mudança na tonalidade do vinho, da cor vermelho-granada dos vinhos novos, para um tom vermelho-acastanhado dos vinhos estagiados, devido à conversão de antocianinas monoméricas livres em novos e mais estáveis pigmentos poliméricos.

Segundo alguns autores (Fulcrand *et al.*, 1996; Es_Safi *et al.*, 1999) a rápida polimerização entre as antocianinas e os taninos, na presença de certos compostos (aldeídos), aumentam a coloração. Contudo, durante a conservação, as reacções de polimerização dos flavanóis criam instabilidade, precipitação e conseqüentemente diminuição da cor (Jordão, 2005).

Para além de contribuir para a alteração na cor, esta condensação tanino/antociana afecta também a adstringência do vinho, verificando-se uma redução do teor de taninos (Pontallier *et al.*, 1982). Esta reacção é regulada e acelerada pelos taninos elágicos provenientes da madeira. A polimerização e sedimentação dos taninos durante o estágio levam a uma perda de adstringência do vinho, que o vai tornando mais suave/macio.

Durante o estágio do vinho em barricas de madeira, ocorrem uma série de transferências de compostos químicos, dependentes da composição do vinho e da própria madeira. Existem alguns factores determinantes na extracção dos compostos fenólicos da madeira, como a razão superfície/volume, velocidade de penetração do vinho na madeira, assim como a própria porosidade da madeira.

Em geral, quando as barricas são novas, há um forte gradiente de concentração dos compostos, em que nas primeiras semanas do estágio ocorre a maior parte das transferências entre a madeira e o vinho. Muitos dos compostos transferidos para o vinho, são os resultantes da queima da madeira.

Segundo, De Coninck *et al.* (2006), os fenóis totais, flavonóides e não-flavonóides evoluem durante o envelhecimento dos vinhos em barrica. Os fenóis totais e os flavonóides



mantêm-se praticamente constantes devido ao equilíbrio entre os compostos fenólicos extraídos da madeira e a polimerização das antocianinas dos vinhos e sua precipitação. O teor de fenóis não-flavonóides aumenta nos vinhos estagiados em madeira, havendo extracção de alguns compostos fenólicos, como, ácido gálico, ácidos benzóicos, cumáricos, cafeico e gálico, ácido elágico e os taninos elágicos, entre outros. Como referido anteriormente, os elagitaninos e o ácido elágico também vão contribuir para o aumento destes fenóis.

O ácido elágico encontra-se em quantidades constantes no vinho, ao longo do tempo. Porém, um incremento dos seus teores, induz um aumento dos teores de fenóis não-flavonóides nos vinhos estagiados em madeira (Matejcek *et al.*, 2005).

Os taninos elágicos têm um papel fundamental durante o estágio e envelhecimento do vinho, devido ao seu potencial de oxidação e às suas propriedades gustativas.

Estes são reguladores do processo de oxidação, absorvendo rapidamente o oxigénio dissolvido e facilitando a hidroperoxidação dos constituintes do vinho (Vivas e Glories, 1996).

A presença destes compostos leva a uma maior condensação das procianidinas e uma menor precipitação das proteínas e polissacáridos.

Como os taninos apresentam uma elevada reactividade com os componentes do vinho e sofrem uma degradação ao longo do tempo, os seus teores nos vinhos, são relativamente baixos.

Jordão *et al.* (2005c), concluíram que, entre os factores como o pH, temperatura e teor alcoólico do vinho, o que mais influencia a extracção de taninos elágicos e ácido elágico é a temperatura, pois afecta a sua concentração final.

Também a concentração de SO₂, influencia a concentração de compostos do grupo carbonil oriundos da madeira, combinando-se com eles e atrasando a sua disponibilidade nas formas livres (Ancín *et al.*, 2004).

Todas estas transferências de compostos variam consoante o número e tempo de utilizações da barrica, visto que quanto maior for o número de utilizações, maior a colmatção dos poros da madeira, menores quantidades de compostos presentes na madeira com capacidade de serem extraídos e conseqüentemente menores qualidades organolépticas.

Ainda existem outras alterações associadas à conservação dos vinhos em madeira, como eliminação do gás carbónico presente nos vinhos novos, clarificação espontânea das



partículas em suspensão, possibilidade de aumento dos valores de acidez total e volátil, e ainda perda do volume inicial de vinho.

I.3.2 Incidência sobre as características sensoriais

A extracção e a presença dos compostos voláteis extraídos da madeira estão associados a vários aromas característicos que apresentam diferentes níveis de percepção sensorial, nos vinhos, aumentando a sua complexidade organoléptica. São o factor determinante para a sua aptidão enológica (De Coninck, 2006). Estas percepções são observadas e quantificadas por uma câmara de provadores, mas existem compostos que têm fraco impacto sensorial, pois após a sua extracção são logo dissolvidos no vinho, sofrendo várias transformações.

Vários estudos sobre o impacto organoléptico da madeira no vinho revelam que os vinhos estagiados em madeira de carvalho Americano apresentam notas de madeira e coco mais evidentes. Nos vinhos estagiados em carvalho Francês encontram-se valores mais elevados de vanilina e seringaldeído, apresentando uma maior complexidade aromática, comparativamente a outras madeiras.

O estudo de Dias (2008) veio apoiar o que defendiam vários estudos anteriores, onde, a origem comercial da barrica (tanoaria) onde estagia o vinho, influencia o aroma e gosto do vinho, e o seu tempo de estágio.

Os factores mais decisivos para as características sensoriais dos vinhos estagiados em madeira são, além da origem da madeira, a sua espécie botânica, secagem e principalmente o tipo de queima.

A queima pode intensificar os aromas de caramelo, noz, cedro e diminuir o carácter de fruto seco, compota e resinoso da madeira não tostada.

No que diz respeito ao tempo de estágio do vinho em madeira, têm-se realizado vários estudos para chegar a um tempo óptimo, em que os valores de compostos voláteis tenham atingido valores máximos de extracção. Os estudos indicam entre 10 a 15 semanas de estágio, dependendo da madeira utilizada e do vinho. No entanto, consoante os gostos e tendências do mercado e os objectivos a alcançar pela empresa e equipa enológica, não quer dizer que, quando se atinge os valores máximos de extracção se obtenham os melhores resultados organolépticos.



Quadro 2. Alguns compostos voláteis extraídos da madeira, respectivos descritores e níveis de percepção sensorial presentes em vinhos conservados em madeira.

Compostos	Nível de percepção (mg/L)	Descritores sensoriais
Furfural	15 ^{a, b}	Caramelo, amêndoa
Metil-5-furfural	16 – 45 ^{a, b}	Caramelo, acetona, amêndoa amarga
Trans- β -metil- γ -octalactona	0,067 – 0,11 ^{b, c}	Noz de coco, noz verde, madeira
Cis- β -metil- γ -octalactona	0,046 – 0,79 ^{c, d}	Noz de coco, madeira, vegetal
Vanilina	0,032 – 0,065 ^b	Baunilha
Guaiacol	0,02 – 0,075 ^{a, b}	Fumo
Eugenol	0,015 – 0,5 ^a	Cravinho
Etil-4-guaiacol	0,047 – 0,14 ^{a, b}	Fumo, madeira
Fenol	5,5 – 25 ^b	Especiarias
m-Cresol	0,065 – 0,38 ^a	Farmácia
Seringaldeído	50 ^a	Pimenta, especiarias

Legenda: ^a Boidron *et al.* (1988); ^b Chatonnet *et al.* (1992); ^c Chatonnet (1995); ^d Wilkinson *et al.* (2004). Foi adaptado de Jordão (2005).



II. OBJECTIVOS

Em enologia, é muito frequente usarem-se barricas para o vinho estagiar. No entanto, não é sempre claro o efeito das diferentes tostas na qualidade final dos vinhos produzidos.

O presente trabalho vem de encontro à necessidade de encontrar uma tosta e um tempo de estágio, que se ajuste aos vinhos produzidos na Herdade dos Arrochais, no Alentejo.

O objectivo global deste trabalho foi compreender o impacto das diferentes tostas, ao longo do tempo, na qualidade de um vinho. Foram usadas barricas de uma só tanoaria.

Para a sua concretização, lotes idênticos do mesmo vinho tinto estagiaram em barricas de carvalho francês (*Q. petrea*) com 5 tostas diferentes. Efectuaram-se análises químicas dos parâmetros base de caracterização de um vinho. Também se analisaram os vinhos das diferentes modalidades com o objectivo de caracterizar a evolução da cor, dos compostos fenólicos, dos taninos e dos precursores de aroma.

Recorrendo a um painel de provadores, com objectivo de verificar a existência de diferenças qualitativas, avaliaram-se sensorialmente os vinhos estagiados em barrica, nos tempos estipulados para o ensaio.



III. MATERIAL E MÉTODOS

III.1 Vinificação

Neste estudo utilizou-se um vinho tinto alentejano da colheita de 2008, produzido a partir das castas Alicante Bouschet (50 %), Cabernet Sauvignon (25 %) e Syrah (25 %).

A vinificação teve lugar na adega da Herdade dos Arrochais – Sociedade Agrícola Lda. sita em Amareleja, distrito de Beja, com uvas provenientes exclusivamente desta.

As uvas foram processadas no momento imediato à chegada à adega. Depois de desengaçadas e esmagadas seguiram para uma cuba de fermentação de 15000 L. Inocularam-se com a levedura D254 e adicionou-se 2g/hl de enzimas de extracção, 3g/hl de solução sulfurosa a 6% e 30g/hl de nutrientes.

O mosto permaneceu aproximadamente dez dias em fermentação vinária a uma temperatura nunca superior a 25°C, onde foi sujeito a duas delastage, e a remontagens bidárias com lixiviador e de durações consoante a fase da fermentação. Durante a fermentação foram efectuados registos diários de temperatura e densidade, de forma a controlar o desenrolar desta. Após a sua conclusão foram sangradas e prensadas as massas. A fermentação maloláctica ocorreu em depósito, após a sangria com a presença de borra fina.

III.2 Barricas e estágio do vinho

Adquiriram-se 15 barricas novas da tanoaria Boutes, com 5 tostas diferentes, de modo a termos 3 repetições por tosta.

Escolheram-se as seguintes tostas: Média (M), Média Mais (M+), Média Longa (MLo), Média Mais Longa (M+Lo), Grande Réserve (GR).

As barricas, com as tostas M, M+, MLo, M+Lo, pertencem à gama Tradition, projectada para conferir redondez e volume, enquanto permite que o vinho se expresse.

São elaboradas com madeiras de carvalho de grão fino, provenientes de diferentes florestas de França (Allier, centro e leste), sendo a maior percentagem de Allier.



O período de secagem é realizado ao ar livre por um tempo mínimo de 18 a 24 meses. No final deste tempo, as aduelas têm um teor de humidade natural que estabilizou em torno de 16%, o nível necessário para produzir um barril de alta qualidade.

A intensidade e tempo da queima são controlados por computador, tendo como principal objectivo usar temperaturas mais baixas com durações mais longas (www.boutes.com).

As barricas Grande Réserve, são projectadas para respeitar a frescura, pureza e vivacidade da fruta, conferindo volume, redondez e comprimento ao vinho.

Estas barricas não são convencionais, pois pretende-se eliminar a percepção das notas da madeira no vinho para fazer sobressair toda a fruta e terroir. O vinho é capaz de integrar a madeira mais rapidamente, aumentando o fenómeno de oxi-redução, produzindo, mais rapidamente, vinhos melhores e equilibrados.

São produzidas em quantidades limitadas, e a empresa não fornece informações detalhadas sobre a origem da madeira, o processo de secagem, ou o tipo de tosta, que permanecem confidenciais (www.boutes.com).

As barricas foram cheias no dia 3 de Abril de 2009, estagiando o vinho durante 7,5 meses.

III.3 Recolha de amostras

Inicialmente recolheu-se uma amostra testemunha do depósito. Após o início do período de estágio, foram recolhidas amostras de 2,5 em 2,5 meses para análise química e sensorial, num total de 3 durante este estudo.

Para análise química recolheu-se individualmente de cada barrica 250 mL de vinho, com recurso a uma pipeta de 50 mL.

Para análise sensorial, as amostras foram recolhidas consoante a tosta, retirando-se da zona intermédia de cada barrica 250 mL de vinho, de forma a perfazer o volume de uma garrafa de 0,75 L (3 barricas por tosta).



III.4 Análise química

As análises químicas foram todas efectuadas no Laboratório Ferreira Lapa (Departamento de Agro-Indústrias e Agronomia Tropical) do Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa e no laboratório da Herdade dos Arrochais, onde apenas se fizeram os parâmetros base de caracterização de um vinho tinto.

Quadro 3. Datas das análises químicas

Tempo de estágio (meses)	Data das Análises Químicas
0	Abril 2009
2,5	Julho 2009
5	Setembro 2009
7,5	Novembro 2009

Procederam-se às seguintes determinações analíticas:

❖ **Caracterização da cor**

Intensidade da Cor e Tonalidade da Cor

Pigmentos Poliméricos, Pigmentos Totais e Grau de Polimerização dos Pigmentos

Antocianas Coradas, Antocianas Totais e Grau de Ionização das Antocianas

❖ **Composição fenólica**

Fenóis Totais

Fenóis Não Flavonóides

Fenóis Flavonóides

❖ **Análise dos Taninos em Função do seu Grau de Polimerização**

❖ **Precusores de Aromas**

III.4.1 Caracterização da Cor¹

As medidas de absorvência foram feitas num espectrofotómetro UNICAM.

III.4.1.1 Intensidade da Cor

A intensidade da cor foi calculada pela soma das absorvências a 420, 520 e 620nm (Glories, 1984), em 1 cm de percurso óptico.

$$\text{Abs} = A_{420} + A_{520} + A_{620}$$

¹ Os valores das absorvências são considerados para 1 cm de percurso óptico, e foram feitas correcções de diluições, quando necessário.



III.4.1.2 Tonalidade da Cor

A tonalidade da cor foi calculada pelo quociente entre a absorvência a 420nm e a absorvência a 520nm (Sudraud, 1958).

$$\text{Abs} = A_{420}/A_{520}$$

III.4.2 Pigmentos Poliméricos

Os pigmentos Poliméricos foram determinados segundo o método de Somers (1971). Este método considera que ao pH do vinho o ião bissulfito apenas descora as antocianas monoméricas e não os pigmentos Poliméricos. Estes pigmentos foram, então, medidos no comprimento de onda de 520nm na presença daquele ião.

$$\text{Abs} = A_{520}^{\text{SO}_2}$$

III.4.2.1 Pigmentos Totais

Os pigmentos totais foram quantificados a partir do método proposto por Somers & Evans (1977) que se baseia em acidificar a amostra de vinho com HCl até um pH inferior a 1, já que nestas condições quase todos os pigmentos se encontram descorados, para depois ler a absorvancia a 520 nm.

$$\text{Abs} = A_{520}^{\text{HCl}}$$

III.4.2.2 Grau de Polimerização dos Pigmentos

O grau de polimerização dos pigmentos foi determinado segundo Somers & Evans (1977) e representa a proporção de cor relacionada com os pigmentos poliméricos. É dado pela razão entre a absorvancia a 520 nm na presença do ião bissulfito e a absorvancia medida a 520 na amostra com HCl.

$$\text{Abs} = (A_{520}^{\text{SO}_2} / A_{520}^{\text{HCl}}) * 100$$



III.4.2.3 Antocianas Totais

As antocianas totais foram calculadas segundo o método de Ribéreau-Gayon & Stonestreet (1965), que relaciona as antocianas totais com a diferença de absorvências a 520nm da amostra em meio ácido, antes e depois de ser descorada com bissulfito.

Este método permite obter a tonalidade das antocianas descoráveis, sejam elas coradas ou incolores.

$$\text{Abs} = A_{520}^{\text{HCl}} - A_{520}^{\text{SO}_2}$$

III.4.2.4 Grau de Ionização das Antocianas

O grau de ionização das antocianas foi calculado segundo o método de Somers & Evans (1977), segundo a seguinte equação:

$$\text{Abs} = (A_{520} - A_{520}^{\text{SO}_2}) / (A_{520}^{\text{HCl}} - A_{520}^{\text{SO}_2}) * 100\%$$

III.4.2.5 Antocianas Coradas

As antocianas coradas são aquelas que ao pH do vinho apresentam a cor vermelha. Foram determinadas segundo o método de Somers & Evans (1977), que calcula este parâmetro pela diferença entre as absorvências lidas a 520nm da amostra de vinho antes e depois de ser descorada pelo ião HSO_3^- .

$$\text{Abs} = A_{520} - A_{520}^{\text{SO}_2}$$

III.4.3 Composição Fenólica

III.4.3.1 Fenóis Totais

Os fenóis totais, expressos em ácido gálico, foram determinados através do Índice de Polifenóis Totais (IPT), resultando do produto da absorvência a 280nm pelo factor de diluição da amostra de vinho (Ribéreau-Gayon, 1970) e o recurso à seguinte curva padrão:

$$\text{Abs} = 0,0309 * A_{280} - 0,0169$$



III.4.3.2 Fenóis Não Flavonóides

Os fenóis não flavonóides, expressos em ácido gálico, foram determinados segundo o método de Singleton (Singleton et al, 1971; Kramling & Singleton, 1969) e calculados pela medida da absorvência a 280nm e recurso à mesma curva padrão utilizada para o cálculo dos fenóis totais:

$$\text{Abs} = 0,0309 * A_{280} - 0,0169$$

III.4.3.3 Fenóis Flavonóides

Os fenóis flavonóides foram calculados subtraindo aos fenóis totais os fenóis não flavonóides.

III.4.4 Análise dos Taninos em Função do seu Grau de Polimerização

Recorreu-se ao método de separação e doseamento das proantocianinas de acordo com o seu grau de polimerização descrito em Sun et al (1998). Este método divide em três fracções, monomérica, oligomérica e polimérica, por eluições sucessivas por meio de cartuchos C18 Sep Pak, com diferentes solventes e utilizando a reacção coma vanilina medida colorimetricamente a 500nm.

As diferentes fracções são depois calculadas em mg/l das seguintes maneiras:

$$\text{F1 (Fracção Monomérica)} = (D * A_{500}) / (0,0081 * 3)$$

$$\text{F2 (Fracção Oligomérica)} = (D * A_{500}) / (0,0046 * 3)$$

$$\text{F3 (Fracção Polimérica)} = (D * A_{500}) / (0,0037 * 3)$$

III.4.5 Precursores de aroma

A quantificação dos precursores de aroma foi efectuada pelo método da glucose-glicosilada (G-G) descrito por Williams *et al.* (1995), Iland *et al.* (1996), que se reparte pelas seguintes fases: extracção dos precursores de aroma; hidrólise ácida e dosagem enzimática da glucose. Este método pode ser utilizado em extractos de uvas (bagos, mosto ou mesmo vinho) (Sefton *et al.*, 1996).



III.5 Análise sensorial

A prova de todas as amostras realizou-se no final de Janeiro de 2010, sendo convocado um painel de prova constituído por 9 provadores.

Quadro 4. Data da análise sensorial e tempo de permanência do vinho em garrafa

Tempo de estágio (meses)	Data das Análises Sensoriais	Período em garrafa (meses)
0	Janeiro 2010	10
2,5	Janeiro 2010	7,5
5	Janeiro 2010	5
7,5	Janeiro 2010	2,5

A ficha de prova (Anexo 1), com escala estruturada e descontínua, de tipo misto (descritiva e idónea), foi adaptada para o estudo em questão pelo Professor Doutor Jorge Ricardo da Silva, tendo em conta sobretudo o contacto dos vinhos tintos com as barricas de madeira e a elevada probabilidade de aparecimento, durante a respectiva análise sensorial, dos descritores associados à madeira.

Esta ficha foi subdividida em 4 classes: cor, aroma, gosto e apreciação global. Para a cor, os parâmetros analisados foram o “vermelho”, “violeta” e “castanho”. Para o aroma, avaliaram-se os parâmetros “frutado”, “floral”, “baunilha”, “boisé”, “torrado”, “fumé”, “especiaria”, “caramelo”, “chocolate/cacau”, “coco”, “café”, “tabaco”, “prancha/serradura” e “equilíbrio”. Para o gosto, os parâmetros avaliados foram “corpo”, “amargo”, “adstringência”, “persistência” e “equilíbrio”.

A avaliação respeitava uma escala de 1 a 5, com as seguintes correspondências:

Para Cor, Aroma e Gosto: 1. Inexistente; 2. Pouco Intenso; 3. Medianamente Intenso; 4. Intenso; 5. Muito Intenso.

Para Equilíbrio (Aroma e Gosto) e Apreciação Global: 1. Medíocre; 2. Satisfatório; 3. Bom; 4. Muito Bom; 5. Excelente.

III.6 Análise estatística

III.6.1 Análise de variâncias e separação de médias pelo teste de Tuckey – Análises químicas

Iniciou-se a análise pela avaliação de algumas estatísticas e características dos dados pela observação de box-plots e pelas estatísticas descritivas, média e desvio padrão.



Como os dados são considerados como avaliações repetidas ao longo do tempo. Por esse motivo o modelo escolhido para comparar as médias entre tostas e tempo foi o modelo ANOVA para medidas repetidas com um factor fixo – tosta.

III.6.2 Análise em componentes principais dos parâmetros cor, compostos fenólicos e taninos.

Depois de avaliar a consistência ou fiabilidade dos dados pela análise do coeficiente alfa de Cronbach efectuámos uma análise em componentes principais pelo procedimento CATPCA do SPSS para obter os biplots. Segundo Maroco (2003) quando temos as variáveis todas escalonadas como numéricas (que é o caso), o procedimento é semelhante ao utilizado na análise em componentes principais standard.

O coeficiente de Cronbach é descrito por Braga (2004) como:

Considere que tenhamos várias amostras e vários variáveis (itens) respondidos. Desta forma, poderemos calcular a variância de cada variável e variância do conjunto de variáveis (ou seja, da avaliação completa).

A variância de uma soma será menor que a soma das variâncias de cada item se os itens medirem a mesma variância entre os respondentes, o que acontece se eles medem os valores exactos (isto é, sem os erros aleatórios).

Tecnicamente, a variância de uma soma de dois itens é a soma das duas variâncias menos duas vezes a co-variância.

A proporção da variância verdadeira pode ser estimada pela comparação entre a soma das variâncias com a variância da soma. Isto é, podemos calcular:

$$\alpha = \left(\frac{k}{k-1} \right) - \left[1 - \frac{\sum s_i^2}{s_{soma}^2} \right]$$

Onde k indica o número de itens (ou variáveis), s_i^2 indica a variância para cada um dos itens (ou a variância das pontuações de cada uma das variáveis) e s_{soma}^2 é a variância da soma de todos os itens.

Esta fórmula define o índice mais comum fiabilidade, coeficiente alfa de Cronbach. Se não houver nenhum componente real nas pontuações, então a variância da soma será igual



à soma das variâncias individuais e com isto, o coeficiente α será nulo. Por outro lado, se não houver erros, então o coeficiente será igual à unidade.

III.6.3 Análise de variâncias e separação de médias pelo teste de Tuckey – Análise sensorial

Foram comparadas as médias com ajustamento de um modelo ANOVA considerando as postas (grupo) como efeito fixo e o tempo como medidas repetidas (efeito aleatório). Foi ainda considerado no modelo o provador como bloco. Os resultados são apresentados no Anexo III.

A análise de variância efectuada revelou que apenas foi significativa a interacção entre Tosta x Tempo na variável “vermelho”. Não foram encontradas diferenças entre os Tempo de estágio e Tostas nas outras variáveis sensoriais relativas á cor.



IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tendo em conta a extensão dos resultados obtidos, optou-se por dividir este capítulo em três partes:

1ª Apresentação dos resultados da análise química, numa perspectiva longitudinal, ou seja, da evolução dos vinhos ao longo do tempo de estágio para cada um dos parâmetros analíticos.

2ª Apresentação dos resultados da análise sensorial, também, segundo uma perspectiva longitudinal para cada um dos parâmetros analíticos.

3ª Análise do comportamento do vinho estagiado em barricas com diferentes tostas.

IV.1 Análise química da amostra testemunha

No que diz respeito à análise geral do vinho (Quadro 4.), estes parâmetros não são considerados como influenciáveis nas várias modalidades do ensaio. Assim este ponto serve apenas para apresentar uma identificação geral deste vinho.

Quadro 5. Análise química da amostra testemunha

Parâmetros avaliados	Valores obtidos
Anidrido sulfuroso livre (mg/L)	38
Anidrido sulfuroso total (mg/L)	102
pH	3,96
Acidez total (g/L)	4,40
Acidez Volátil (g/L)	0,55
Teor alcoólico (% v/v)	15,1
Açúcares redutores (g/L)	2,40
Massa volúmica (g/dm ³)	0,9924
Fermentação maloláctica	Feita
Intensidade da cor (U.A.)	14,49
Tonalidade (U.A.)	0,68
Antocianas totais (mg/L)	694,66
Antocianas coradas (mg/L)	4,07
Grau de ionização das antocianas (%)	11,78
Pigmentos totais (U.A.)	38,18
Pigmentos poliméricos (U.A.)	3,45
Grau de polimerização dos pigmentos (%)	9
Fenóis totais (mg/L)	2562
Fenóis não flavonóides (mg/L)	241
Fenóis flavonóides (mg/L)	2321
Flavanóis monoméricos (mg/L)	79
Taninos oligoméricos (mg/L)	306
Taninos poliméricos (mg/L)	1396
Total Taninos (mg/L)	1702
Precusores de aroma (µM)	2053



Como se pode verificar no Quadro 4., o **anidrido sulfuroso livre** encontra-se dentro do valor pretendido (40mg/l), para estar protegido durante o estágio. Quanto ao **total**, encontra-se em valores médios, nos 100mg/l, o que nos deixa com um intervalo de segurança para futuras aplicações de SO₂.

O **pH** do vinho encontra-se um pouco elevada para a tendência actual dos vinhos tintos em Portugal, mas é bastante comum nos vinhos alentejanos.

A **acidez total** apresenta um valor ligeiramente baixo para vinhos tintos no geral, no entanto, encontra-se dentro dos valores padrão dos vinhos das regiões quentes como o Alentejo.

A **acidez volátil** encontra-se em valores bastante aceitáveis (< 0,6 g/L) para vinhos tintos após a fermentação maloláctica.

O **teor alcoólico** de 15,1^o é um pouco elevado para vinhos tintos comuns, mas nos vinhos alentejanos é frequente encontrarem-se estes valores, provavelmente devido ao seu clima.

Os **açúcares redutores** estão ligeiramente acima do limite técnico considerado de 2g/L para se considerar um vinho seco. Este valor depende da fermentação e das condições em que esta ocorre, podendo ser mais ou menos completa. Provavelmente, as leveduras foram afectadas devido à toxicidade pelo álcool, levando a que estas comesçassem a morrer e como consequência a que o açúcar não fosse totalmente desdobrado. Um valor alto dos açúcares exige sempre um cuidado adicional, devendo estes vinhos ser mais protegidos, com sulfitações mais fortes e um acompanhamento mais cuidado dos vinhos.

A **massa volúmica** encontra-se baixa conforme o esperado.

A **fermentação maloláctica** foi completa, o que se reflecte no valor de acidez volátil mais próxima dos 0,6 mg/L.

Os restantes parâmetros serão comentados mais à frente, comparando com a evolução do vinho ao longo do tempo de estágio.

IV.2 Análise química

Os resultados que apresentamos traduzem a evolução do vinho estagiado em barricas com diferentes tostas.



IV.2.1 Alterações na Cor, Antocianas e Pigmentos

Apresentamos no Quadro 6., os resultados obtidos nos parâmetros da cor para as diferentes tostas ao longo do tempo, para uma melhor compreensão dos resultados da análise estatística.

Quadro 6. Comparação entre as diferentes tostas e o tempo de estágio, dos parâmetros da cor.

	Tempo	M	M+	MLo	M+Lo	GR
Intensidade da cor (U.A.)	2,5	18,02	18,28	18,44	18,57	17,96
	5	16,86	17,04	17,05	17,13	17,02
	7,5	16,56	16,92	16,94	17,21	16,55
Tonalidade (U.A.)	2,5	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69
	5	0,73	0,73	0,73	0,74	0,73
	7,5	0,74	0,75	0,76	0,75	0,75
Antocianas Totais (mg/L)	2,5	506	497	549	542	542
	5	439	400	408	420	410
	7,5	416	433	388	414	391
Antocianas Coradas (mg/L)	2,5	5	5	5	5	5
	5	3	4	4	4	4
	7,5	4	3	3	3	3
Grau Ionização Antocianas (%)	2,5	19	21	19	20	20
	5	16	20	19	19	20
	7,5	17	16	17	17	17
Pigmentos Totais (U.A.)	2,5	30	29	32	31	31
	5	27	25	25	26	25
	7,5	25	27	24	26	24
Pigmentos Poliméricos (U.A.)	2,5	5	4	4	4	4
	5	5	5	5	5	5
	7,5	5	5	5	5	5
Grau Polimerização Pigmentos (%)	2,5	15	15	14	14	13
	5	19	19	19	18	18
	7,5	18	19	20	20	20

Legenda: M – Tosta Média; M+ - Tosta Média Mais; MLo – Tosta Média Longa; M+Lo – Tosta Média Mais Longa; GR – Tosta Grande Reserve

Começámos por observar as interacções entre as diferentes tostas e o tempo, para percebermos que parâmetros influenciam significativamente o nosso vinho.

Como se pode observar pelo Quadro 7., apenas os pigmentos poliméricos apresentam uma interacção TostaTempo significativa, havendo comportamentos diferentes consoantes as diferentes tostas e ao longo do tempo.

Relativamente à intensidade da cor e antocianas coradas, apenas houve alterações significativas no factor tosta e tempo, quando analisados em separado.



Quanto aos outros parâmetros, houve comportamentos significativos apenas ao longo do tempo, excepto na tonalidade, que se manteve sempre constante.

Assim vamos comparar as médias apenas nos factores principais (quando significativos) para todos os parâmetros, excepto pigmentos poliméricos.

Quadro 7. Comparação dos parâmetros da cor entre as diferentes tostas ao longo do tempo de estágio. (comparação de médias por ANOVA)

Parâmetros	TOSTA	TEMPO	TOSTA x TEMPO
Intensidade da cor (U.A.)	***	***	NS
Tonalidade (U.A.)	NS	NS	NS
Antocianas Totais (mg/L)	NS	***	NS
Antocianas Coradas (mg/L)	***	***	NS
Grau Ionização Antocianas (%)	NS	***	NS
Pigmentos Totais (U.A.)	NS	***	NS
Pigmentos Poliméricos (U.A.)	***	***	***
Grau Polimerização Pigmentos (%)	NS	***	NS

Legenda: NS – Não Significativo; *** - Significativo

Nos Quadros 8. e 9., analisámos cada parâmetro individualmente consoante o tipo de tosta e ao longo do tempo. Nestes podemos comprovar o que foi dito no Quadro 7.

Como se pode observar no Quadro 8., a intensidade da cor nas tostas M e GR, é significativamente inferior em comparação com as restantes. Esta atinge valores médios nas tostas M+ e MLo, chegando a níveis mais elevados na tosta M+Lo (16,85 U.A.). No Quadro 9., observa-se um aumento significativo, da amostra testemunha (0 meses) para os primeiros 2,5 meses de estágio, assim como um decréscimo, também significativo, dos 2,5 para os 5 meses, estabilizando dos 5 para os 7,5 meses.

Nas antocianas coradas (Quadro 8.), a tosta M é estatisticamente inferior aos valores observados nas restantes tostas, próximos de 4,15.

Ao longo do tempo de estágio (Quadro 9.), a concentração das antocianas coradas aumenta nos primeiros 2,5 meses de estágio, mas em seguida começa a decrescer até ao final, em resultado da diminuição do teor de antocianas.

Pela observação do Quadro 9., verifica-se que a tonalidade sofre um ligeiro aumento ao longo do tempo de estágio, mas este não é significativo. Tal facto indica-nos que o tempo de estágio do vinho não terá sido suficiente para se observar um aumento significativo da tonalidade acastanhada.



Relativamente ao grau de ionização das antocianinas (Quadros 8. e 9.), não se observam alterações significativas, verificando-se apenas na tosta M+ um valor ligeiramente inferior (15,89 %) aos valores observados nas restantes tostas. No entanto, ao longo do tempo há um aumento significativo dos 0 para os 2,5 meses, começando a diminuir ligeiramente até ao fim do estágio.

Como se pode verificar nos Quadros 8. e 9., os parâmetros antocianinas totais e pigmentos totais apresentam o mesmo comportamento nas diferentes tostas, verificando-se decréscimos acentuados ao longo de todo o período de estágio.

A concentração de antocianinas totais inicial é de 694 mg/L e decresce após os 7,5 meses de estágio para os 406 mg/L. É possível verificar que este decréscimo é mais lento na fase final do estágio. Estes valores podem estar associados a uma maior apetência para a combinação com os taninos.

Os resultados deste estudo vão ao encontro de outros estudos realizados anteriormente. Durante o estágio de um vinho em madeira, é possível observar, uma evidente diminuição do teor de antocianinas, provavelmente devido às reacções de condensação e polimerização que ocorrem, e sua possível precipitação (De Coninck, 2006). Segundo Nagel and Wulf (1979), a diminuição destes pigmentos em vinhos estagiados em barricas, deve-se à reacção de degradação das antocianinas de uma forma diferente da reacção de condensação, que levam a uma estabilização da cor.

Esta perda de cor enquanto o vinho está em contacto com a madeira, também foi comprovada por Jordão (2008a), poderá justificar-se por serem extraídos taninos da madeira, submetendo-os a interacções com diversos compostos do vinho, como as antocianinas.

Relativamente aos pigmentos totais o grupo testemunha é o que apresenta valores mais elevados. Durante o estágio, estes decrescem significativamente até aos 5 meses, começando a estabilizar a partir daí.

O facto de os pigmentos totais irem decrescendo ao longo do tempo leva-nos a crer que estes pigmentos se estariam a polimerizar (há um aumento de peso que provoca a sedimentação), logo o grau de polimerização vai aumentando.

O grau de polimerização dos pigmentos aumenta dos 0 para os 2,5 meses e dos 2,5 meses para os 5 meses, mantendo-se praticamente constante a partir daí.



Quadro 8. Teor dos parâmetros da cor para as diferentes tostas consideradas (Comparação médias por ANOVA)

	M		M+		MLo		M+Lo		GR	
	Média	EP	Média	EP	Média	EP	Média	EP	Média	EP
Intensidade da cor (U.A.)	16,48 ^a ± 0,070		16,69 ^{abc} ± 0,070		16,73 ^{bc} ± 0,070		16,85 ^c ± 0,070		16,48 ^{ab} ± 0,086	
Tonalidade (U.A.)	0,71 ± 0,001		0,71 ± 0,001		0,72 ± 0,001		0,71 ± 0,001		0,71 ± 0,002	
Antocianas Totais (mg/L)	509,10 ± 14,26		511,13 ± 14,27		504,74 ± 14,27		522,88 ± 14,27		510,50 ± 17,48	
Antocianas Coradas (mg/L)	3,94 ^a ± 0,040		4,15 ^b ± 0,040		4,13 ^b ± 0,040		4,20 ^b ± 0,040		4,20 ^b ± 0,049	
Grau Ionização Antocianas (%)	17,1 ± 0,35		15,89 ± 0,35		17,0 ± 0,35		17,1 ± 0,35		16,77 ± 0,35	
Pigmentos Totais (U.A.)	29,89 ± 0,709		29,85 ± 0,709		29,56 ± 0,709		30,47 ± 0,709		29,69 ± 0,868	
Grau Polimerização Pigmentos (%)	15 ± 0,003		15 ± 0,003		16 ± 0,003		15 ± 0,003		15 ± 0,004	

Nota: As letras semelhantes correspondem a médias estatisticamente semelhantes para $p < 0,05$

Legenda: M – Tosta Média; M+ - Tosta Média Mais; MLo – Tosta Média Longa; M+Lo – Tosta Média Mais Longa; GR – Tosta Grande Reserve. EP – Erro Padrão

Quadro 9. Teor dos parâmetros da cor durante estágio (Comparação médias por ANOVA)

	0 Meses		2,5 Meses		5 Meses		7,5 Meses	
	Média	EP	Média	EP	Média	EP	Média	EP
Intensidade da cor (U.A.)	14,49 ^a ± 0,014		18,25 ^c ± 0,049		17,00 ^b ± 0,057		16,84 ^b ± 0,074	
Tonalidade (U.A.)	0,68 ± 0,000		0,69 ± 0,001		0,73 ± 0,001		0,75 ± 0,002	
Antocianas Totais (mg/L)	694,66 ^d ± 18,916		527,14 ^c ± 18,318		418,08 ^b ± 9,271		406,80 ^a ± 9,977	
Antocianas Coradas (mg/L)	4,07 ^c ± 0,014		5,15 ^d ± 0,050		3,83 ^b ± 0,017		3,45 ^a ± 0,039	
Grau Ionização Antocianas (%)	11,8 ^a ± 0,23		19,7 ^b ± 0,56		18,6 ^b ± 0,57		16,9 ^b ± 0,42	
Pigmentos Totais (U.A.)	38,18 ^d ± 0,941		30,60 ^c ± 0,914		25,59 ^b ± 0,460		25,20 ^a ± 0,499	
Grau Polimerização Pigmentos (%)	9 ^a ± 0,002		14 ^b ± 0,004		18 ^c ± 0,004		19 ^c ± 0,004	

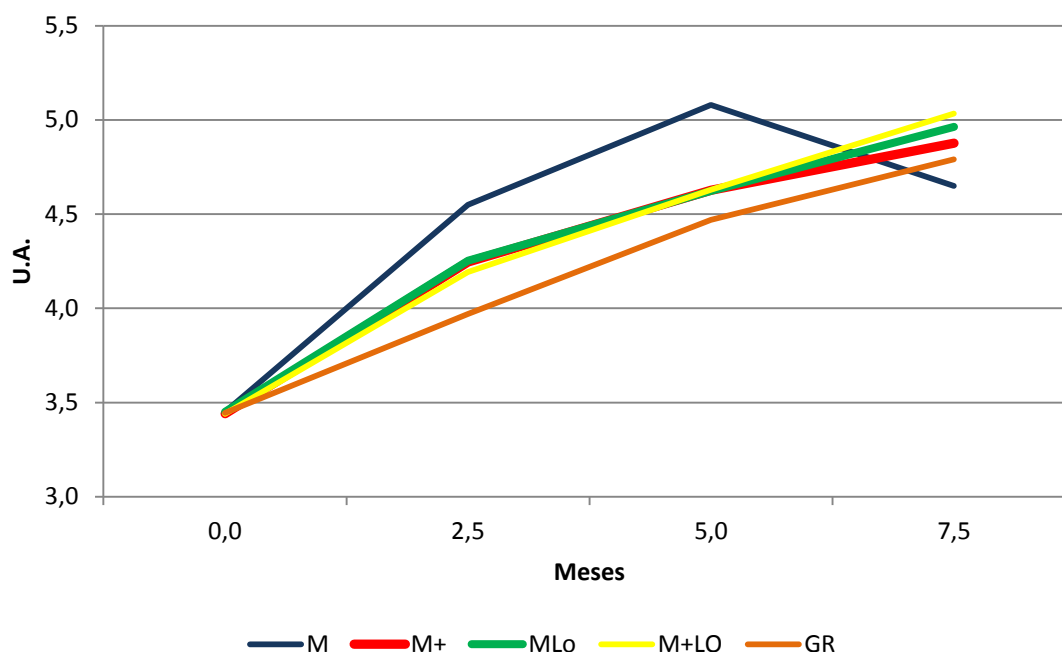
Nota: As letras semelhantes correspondem a médias estatisticamente semelhantes para $p < 0,05$

Em relação aos pigmentos poliméricos (Figura 1.) verifica-se que a tosta média (M) tem um comportamento diferente das restantes tostas.

As concentrações aumentam ao longo de todo o período de estágio para todas as tostas, excepto na tosta M, onde se observam valores significativamente mais elevados até aos 5 meses, começando, de seguida, a decrescer significativamente até ao final do estágio. As causas deste decréscimo podem estar associadas à precipitação de pigmentos, pois este vinho apresenta um teor de antocianas coradas mais baixo e conseqüentemente uma menor intensidade da cor.



Figura 1. Evolução dos pigmentos poliméricos ao longo do tempo (U.A.).



Legenda: M – Tosta Média; M+ - Tosta Média Mais; MLo – Tosta Média Longa; M+Lo – Tosta Média Mais Longa; GR – Tosta Grande Reserve

Apesar de não haver diferenças significativas para todos os parâmetros, podemos dizer que o vinho estagiado nas barricas com tosta média longa (MLo), comparativamente às restantes, evolui mais rapidamente, uma vez que apresenta menor concentração de antocianinas totais e pigmentos totais, e maior grau de polimerização dos pigmentos.

IV.2.2 Composição Fenólica

No Quadro 10, apresentamos os resultados obtidos dos teores de compostos fenólicos para as diferentes tostas ao longo do tempo.

Quadro 10. Comparação dos teores de compostos fenólicos, entre as diferentes tostas e ao longo do tempo de estágio.

	Tempo	M	M+	MLo	M+Lo	GR
Fenóis (mg/L)	2,5	2661	2718	2747	2684	2738
	5	2670	2717	2749	2698	2698
	7,5	2652	2687	2703	2684	2675
Fenóis Não-Flavonóides (mg/L)	2,5	358	377	380	394	397
	5	228	236	251	250	259
	7,5	322	322	322	334	351
Flavonóides (mg/L)	2,5	2303	2341	2368	2290	2340
	5	2442	2481	2498	2448	2438
	7,5	2330	2364	2381	2350	2324

Legenda: M – Tosta Média; M+ - Tosta Média Mais; MLo – Tosta Média Longa; M+Lo – Tosta Média Mais Longa; GR – Tosta Grande Reserve



Como se pode observar pelo Quadro 11., nos parâmetros fenóis totais e fenóis flavonóides a interação TostaTempo e entre as diferentes tostas não foram significativas, apenas se verificando ao longo do tempo.

Quadro 11. Comparação dos teores de compostos fenólicos entre as diferentes tostas ao longo do tempo de estágio, (comparação de médias por ANOVA).

Parâmetros	TOSTA	TEMPO	TOSTA x TEMPO
Fenóis Totais (mg/L)	NS	***	NS
Fenóis Não Flavonóides (mg/L)	***	***	***
Fenóis Flavonóides (mg/L)	NS	***	NS

Legenda: NS – Não Significativo; *** - Significativo

Como se pode observar no Quadro 12., Não foram encontradas diferenças entre tostas ao nível dos fenóis totais e fenóis flavonóides. Como também não foram encontradas diferenças na interação TostaTempo, considera-se que independentemente da tosta o valor para este vinho é de 2665 mg/L para fenóis totais e 2365 mg/L para os fenóis flavonóides.

Em relação ao tempo de estágio observa-se (Quadro 13.), que existe um acréscimo significativo dos 0 para os 2,5 meses nos fenóis totais, mantendo-se nos 5 meses e diminuindo nos 7,5 meses. Em relação ao valor médio dos fenóis flavonóides observa-se que o valor é constantes nos primeiros 2,5 meses aumentado nos 5 meses e voltando a baixar nos 7,5 meses.

Estes resultados parecem apoiar alguns estudos realizados, em que há um aumento inicial dos fenóis totais devido à transferência de compostos pela madeira (Jindra e Gallender, 1987). A diminuição dos fenóis totais e dos fenóis flavonóides pode ser justificada pelos fenómenos de sedimentação, como resultado da polimerização dos taninos (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1983).

O efeito das diferentes tostas nos teores de fenóis totais e flavonóides dos vinhos, não é evidente. Segundo um estudo de De Coninck *et al.* (2006), provavelmente o tempo de estágio do ensaio não foi o suficiente para haver diferenças significativas entre os vinhos estagiados em barricas de diferentes tostas.



Quadro 12. Teor dos compostos fenólicos para as diferentes tostas consideradas (mg/L) (Comparação médias por ANOVA)

TOSTAS	FENÓIS TOTAIS		FENÓIS FLAVONÓIDES	
	Média	EP	Média	EP
M	2.636,1	± 13,34	2348,54	± 14,66
M+	2.671,5	± 13,34	2377,4	± 14,66
MLo	2.690,3	± 13,34	2391,42	± 14,66
M+Lo	2.657,2	± 13,34	2352,72	± 14,66
GR	2.671,6	± 16,34	2359,06	± 17,96

Legenda: M – Tosta Média; M+ - Tosta Média Mais; MLo – Tosta Média Longa; M+Lo – Tosta Média Mais Longa; GR – Tosta Grande Reserve

Quadro 13. Teor dos compostos fenólicos durante estágio (mg/L) (Comparação médias por ANOVA).

MESES	FENÓIS TOTAIS		FENÓIS FLAVONÓIDES	
	Média	EP	Média	EP
0	2.562,8 ^a	± 1,04	2321,04 ^a	± 1,82
2.5	2.709,5 ^{bc}	± 12,13	2328,37 ^{ab}	± 12,00
5	2.710,4 ^c	± 21,18	2465,26 ^c	± 21,12
7.5	2.678,7 ^b	± 6,47	2348,65 ^b	± 6,49

Nota: As letras semelhantes correspondem a médias estatisticamente semelhantes para $p < 0,05$

Relativamente aos fenóis não-flavonóides (Figura 2.), o comportamento ao longo do tempo varia consoante as diferentes tostas, os acréscimos e decréscimos observados diferem em relação à dimensão. Nos diferentes ensaios, observou-se um aumento significativo dos 0 meses para os 2,5 meses em todas as tostas, atingindo valores de 397 mg/L na tosta grande reserve (GR). Verificando-se, de seguida, uma diminuição bastante significativa até aos 5 meses atingindo valores de 235,5 mg/L na tosta média mais (M+), para voltar a haver novamente um aumento até aos 7,5 meses.

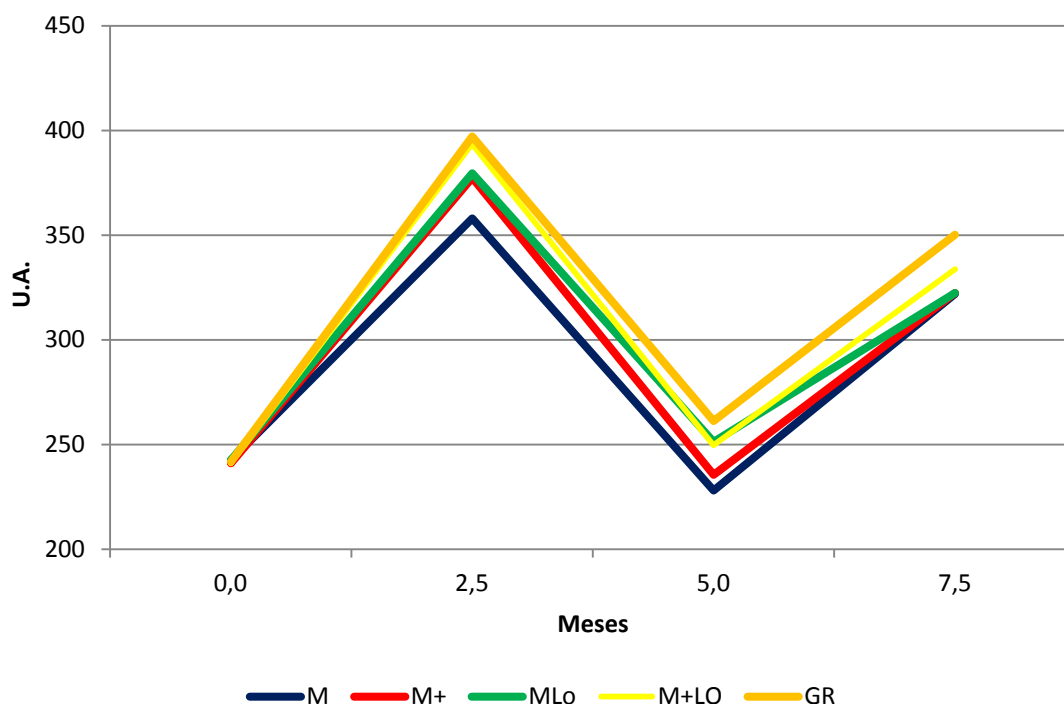
Desde o início do estágio até aos 5 meses o valor médio era ligeiramente superior na tosta média mais longa (M+Lo) comparativamente à média longa (MLo). Aos 5 meses os teores de M+Lo cruzam-se com os de MLo nos 5 meses.

Evoluções semelhantes foram constatadas por Jordão *et al.* (2006b), registando valores mais elevados de fenóis não-flavonóides em vinhos estagiados em barrica que no vinho testemunha. Este facto é justificado pela extracção de alguns compostos fenólicos, como os ácidos gálico, vanílico, cafeíco, siríngico e p-cumárico, da madeira para o vinho. Os elagitaninos e o ácido elágico, também contribuem para este aumento.

No entanto, tendência inversa foi observada por Garde-Cerdán & Ancin-Azpilicueta (2006b), em que as diminuições dos teores de fenóis não-flavonóides devem-se às transformações químicas dos compostos extraídos das madeiras. No fim, quanto maior é a queima maior o teor de fenóis não-flavonóides.



Figura 2. Teor de Fenóis Não-flavonóides ao longo do tempo. (mg/L)



Legenda: M – Tosta Média; M+ - Tosta Média Mais; MLo – Tosta Média Longa; M+Lo – Tosta Média Mais Longa; GR – Tosta Grande Reserve

IV.2.3 Análise dos Taninos em Função do seu Grau de Polimerização

Os resultados obtidos dos teores de taninos para as diferentes tostas ao longo do tempo, apresentam-se no quadro seguinte.

Quadro 14. Comparação dos teores de taninos, entre as diferentes tostas, ao longo do tempo de estágio.

	Tempo	M	M+	MLo	M+Lo	GR
Flavanóis monoméricos (mg/L)	2,5	26,9	17,3	24,2	25,0	21,1
	5	12,1	30,9	26,9	24,0	30,7
	7,5	25,9	33,1	36,0	25,2	31,9
Taninos oligoméricos (mg/L)	2,5	138,6	148,4	171,6	137,0	189,9
	5	72,1	209,7	219,6	162,8	228,9
	7,5	173,6	188,0	195,2	217,3	200,8
Taninos poliméricos (mg/L)	2,5	1234,2	866,4	714,7	1387,4	934,7
	5	1009,0	967,0	860,4	1139,6	1061,6
	7,5	1177,2	1111,1	988,0	1115,6	792,8
Total Taninos (exc. monoméricos) (mg/L)	2,5	1372,9	1014,8	886,3	1524,3	749,7
	5	1081,1	1176,6	1079,9	1302,4	1290,4
	7,5	1350,7	1299,2	1183,2	1332,9	993,6

Legenda: M – Tosta Média; M+ - Tosta Média Mais; MLo – Tosta Média Longa; M+Lo – Tosta Média Mais Longa; GR – Tosta Grande Reserve



Como se pode observar no Quadro 15, a interação Tosta x Tempo não foi significativa para nenhum dos parâmetros dos taninos estudados. O factor Tosta, também, não foi significativo para os flavanóis monoméricos, taninos poliméricos e total de taninos (excluindo os flavanóis monoméricos).

Quadro 15. Comparação dos teores de taninos entre as diferentes tostas, ao longo do tempo de estágio, (comparação de médias por ANOVA).

Parâmetros	TOSTA	TEMPO	TOSTA x TEMPO
Flavanóis monoméricos (mg/L)	NS	***	NS
Taninos oligoméricos (mg/L)	***	***	NS
Taninos poliméricos (mg/L)	NS	***	NS
Total taninos (exc. Monoméricos) (mg/L)	NS	***	NS

Legenda: NS – Não Significativo; *** - Significativo

Não foram encontradas (Quadro 16.) diferenças significativas entre as diferentes tostas nos parâmetros flavanóis monoméricos, taninos poliméricos e total de taninos. Assim o valor médio para o vinho estudado independentemente da tosta ou do tempo até aos 7,5 meses é de 39,32 mg/L para os flavanóis monoméricos, 1118,7 mg/L para taninos poliméricos. O valor dos taninos oligoméricos da tosta M é significativamente inferior aos restantes.

Observa-se (Quadro 17.) que os valores de flavanóis monoméricos, taninos oligoméricos, taninos poliméricos e total de taninos, da amostra testemunha são significativamente superiores aos valores observados nos outros meses, havendo uma diminuição significativa de todos os parâmetros, dos 0 meses para os 2,5 meses. Destaca-se ainda que existe um acréscimo nos valores de flavanóis monoméricos, taninos oligoméricos e total de taninos ao longo do tempo, contudo, apenas são estatisticamente diferentes os valores registados aos 2,5 e aos 7,5 meses. O teor de taninos poliméricos diminui significativamente no início do estágio, possivelmente devido à sedimentação dos pigmentos. A partir dos 2,5 meses permanece constante até ao final do estágio.

Estas diferenças entre o vinho testemunha e os vinhos estagiados, foram também constatadas por De Coninck *et al.* (2006), assim como as menores quantidades de flavanóis monoméricos e taninos oligoméricos, comparativamente com os taninos poliméricos.

Ao nível das diferentes tostas, o teor de taninos oligoméricos é significativamente inferior no vinho de tosta M (171 mg/L), relativamente às restantes. O vinho da tosta GR é o que apresenta um teor mais elevado, na ordem de 235,8 mg/L.



Quadro 16. Teor de taninos para as diferentes tostas consideradas (mg/L) (Comparação médias por ANOVA)

Tostas	FLAVANOIS MONOMÉRICOS		TANINOS OLIGOMÉRICOS		TANINOS POLIMÉRICOS		TOTAL TANINOS	
	Média	EP	Média	EP	Média	EP	Média	EP
M	36,0	± 2,2	171,0 ^a	± 9,5	1.211,7	± 95,0	1290,4	± 108,62
M+	40,0	± 2,2	214,7 ^b	± 9,5	1.077,7	± 95,0	1382,7	± 88,68
MLo	41,5	± 2,2	221,5 ^b	± 9,5	997,4	± 95,0	1218,8	± 88,69
M+LO	38,2	± 2,2	207,5 ^b	± 9,5	1.252,3	± 95,0	1292,4	± 88,69
GR	40,9	± 2,7	235,8 ^b	± 11,6	1.054,6	± 116,3	1459,7	± 88,68

Nota: As letras semelhantes correspondem a médias estatisticamente semelhantes para $p < 0,05$

Legenda: M – Tosta Média; M+ - Tosta Média Mais; MLo – Tosta Média Longa; M+Lo – Tosta Média Mais Longa; GR – Tosta Grande Reserve

Quadro 17. Teor dos taninos durante estágio (mg/L) (Comparação médias por ANOVA)

Meses	FLAVANOIS MONOMÉRICOS		TANINOS OLIGOMÉRICOS		TANINOS POLIMÉRICOS		TOTAL TANINOS	
	Média	EP	Média	EP	Média	EP	Média	EP
0	78,8 ^c	± 0,1	306,2 ^c	± 6,4	1.396,4 ^b	± 28,9	1702,5 ^b	± 22,54
2.5	22,9 ^a	± 2,0	157,1 ^a	± 13,5	1.027,5 ^a	± 107,1	1184,58 ^a	± 96,29
5	25,1 ^{ab}	± 2,9	181,3 ^{ab}	± 7,9	1.002,4 ^a	± 68,8	1183,74 ^a	± 66,02
7.5	30,4 ^b	± 2,2	195,7 ^{ab}	± 9,2	1.048,6 ^a	± 42,3	1244,37 ^a	± 41,28

Nota: As letras semelhantes correspondem a médias estatisticamente semelhantes para $p < 0,05$

IV.3 Análise em componentes principais a todos os parâmetros químicos considerados neste estudo.

No sentido de complementar a informação da análise de variância no que se refere aos parâmetros cor, composição fenólica e taninos, efectuou-se, também, uma análise em componentes principais que apresentamos de seguida.

Pelos quadros seguintes, pode-se verificar que estes resultados vêm comprovar os valores obtidos pela análise de variância, nos itens anteriores.

Foi efectuada uma análise em componentes principais considerando todas as variáveis avaliadas e a obtenção de 3 dimensões (componentes principais).

Os grupos (tostas) foram denominados de 1 – testemunha; 2 – M; 3 – M+, 4 – MLo, 5 – M+Lo e 6 – GR e os Tempos de Estágio como 1 – 0 meses, 2 - 2,5 meses, 3 – 5 meses e 4 – 7,5 meses para melhor interpretação dos gráficos.

Como se pode observar a variabilidade explicada com 3 dimensões é de 77,6% com o valor de Cronbach muito elevado.



Se observarmos a Figura 3., observa-se que o grupo Testemunha é separado dos restantes. Observa-se ainda que, quando as amostras estão identificadas com o tempo existem 3 grupos de pontos; tempo 0 meses; tempo 2,5 meses e as amostras dos 5 e 7,5 meses.

A separação entre o grupo 0 meses e os restantes, como pode ser verificado nos gráficos em anexo deve-se á dimensão 2 e a separação entre o grupo 2,5 meses e os restantes é efectuada na primeira dimensão. Nesta dimensão a maior contribuição para formação desta componente vem dos fenóis, flavanóis monoméricos e taninos poliméricos. Ou seja são estes principalmente que diferenciam as amostras dos 0 meses (Testemunha).

A não separação dos Tempo de estágio 5 e 7,5 meses indica que as amostras são semelhantes em relação ao conjunto de parâmetros avaliados.

A separação do tempo 2,5 dos Tempo de estágio 5 e 7,5 deve-se principalmente às características da cor e ao valor de fenóis não flavonóides.

Quadro 18. Model summary - variabilidade explicada com 3 dimensões do factor tempo

Dimension	Cronbach's Alpha	Variance Accounted For	
		Total (Eigenvalue)	% of Variance
1	0,893	5,678	43,676
2	0,641	2,450	18,846
3	0,530	1,957	15,055
Total	0,976(a)	10,085	77,577

Note: a - Total Cronbach's Alpha is based on the total Eigenvalue.

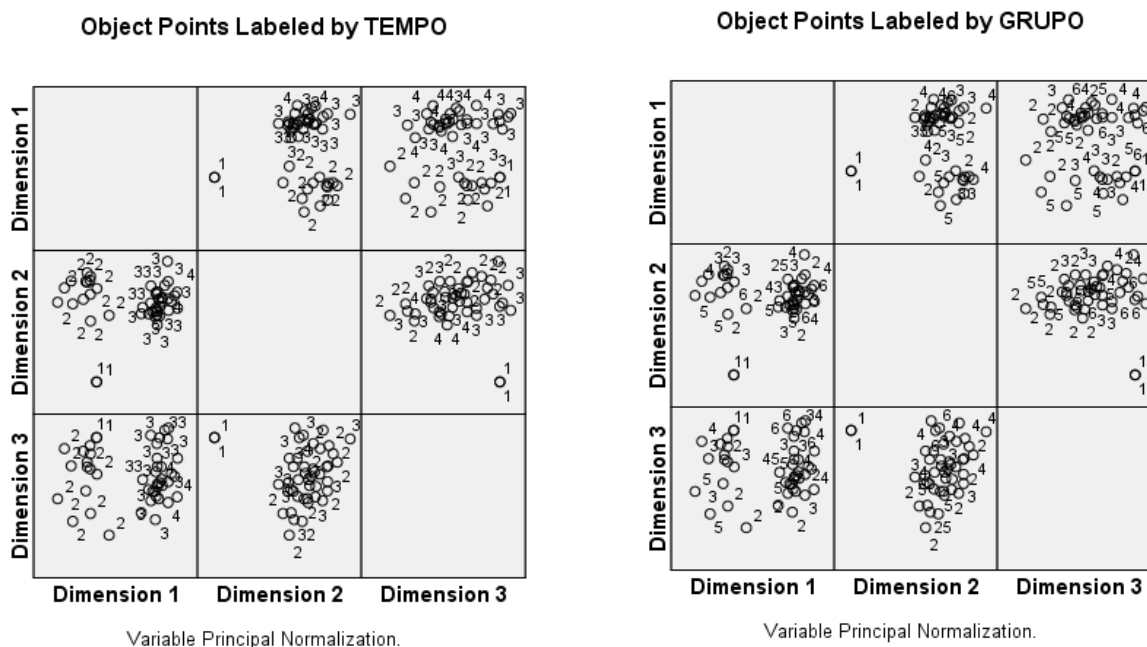


Figura 3. Análise em componentes principais de todos os parâmetros, incluindo a testemunha, ao longo do tempo e consoante o tipo de tosta.

Legenda: Grupo. 1 – Testemunha; 2 – M; 3 – M+, 4 – MLo, 5 – M+Lo e 6 – GR. / Tempo. 1 – 0 meses, 2 - 2,5 meses, 3 – 5 meses e 4 – 7,5.



Optou-se por se retirar o tempo 0 que corresponde ao grupo Testemunha. Efectuámos novamente a análise (Quadro 19.), verifica-se que a variabilidade explicada aumenta para 79%, e que a dimensão 1 separa o tempo 2,5 meses dos restantes enquanto a dimensão 3 separa os Tempo de estágio 5 e 7,5 meses. Continua a não se observar a separação entre grupos o que significa que as tostas não são muito diferentes em relação a estes parâmetros.

Quadro 19. Model summary - variabilidade explicada com 3 dimensões do factor tempo

Dimension	Cronbach's Alpha	Variance Accounted For	
		Total (Eigenvalue)	% of Variance
1	0,918	6,537	50,284
2	0,596	2,224	17,107
3	0,369	1,517	11,666
Total	0,978(a)	10,277	79,058

Nota: a - Total Cronbach's Alpha is based on the total Eigenvalue.

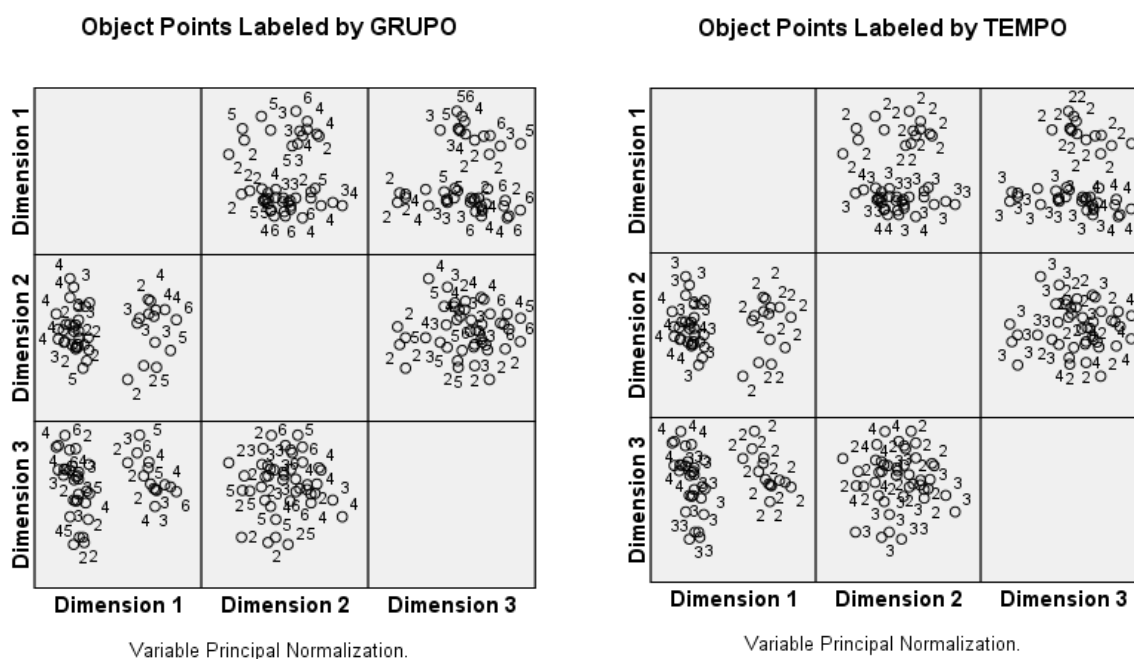


Figura 4. Análise em componentes principais de todos os parâmetros, sem a testemunha, ao longo do tempo e consoante o tipo de tosta.

Legenda: Grupo. 1 – Testemunha; 2 – M; 3 – M+, 4 – ML0, 5 – M+Lo e 6 – GR. / Tempo. 1 – 0 meses, 2 - 2,5 meses, 3 – 5 meses e 4 – 7,5.

Quando retiramos as amostras dos 0 meses verifica-se que a dimensão 1 é responsável pela separação das amostras com 2,5 meses das amostras com 5 e 7,5 meses e que a dimensão 3 separa as amostras 5 e 7,5 meses.



Pela observação dos “loadings” e do biplot (Figura 5.) verifica-se que as variáveis flavanóis monoméricos e flavonóides são as que contribuem mais para a 3 dimensão o que significa que é nestas variáveis que as amostras deverão ser mais diferentes.

Mais uma vez se conclui que as amostras com 2,5 meses se separam devido aos valores que apresentam essencialmente nos parâmetros de cor e nos fenóis não-flavonóides. Também se observa pelo biplot e “loadings” que as variáveis pigmentos poliméricos, índice de polimerização e tonalidade tem sentido contraio às outras variáveis na separação do tempo 2,5 meses.

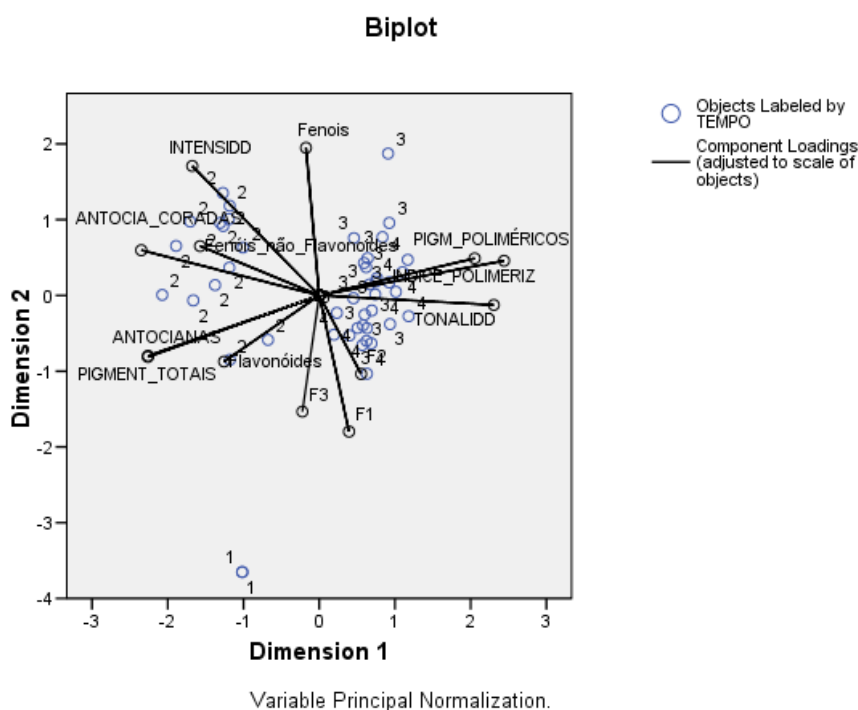


Figura 5. Representação gráfica dos parâmetros da cor e compostos fenólicos, analisados em relação a dois componentes principais, e das 3 variáveis (2 – 2,5 meses; 3 – 5 meses; 4 – 7,5 meses; F1 – flavanóis monoméricos; F2 – taninos oligoméricos e F3 – taninos poliméricos)

Realizou-se, também, a análise em componentes principais (Quadro 20.) com as variáveis de composição fenólica e taninos.

Observa-se uma variabilidade elevada associada a um coeficiente de Cronbach, também, elevado.

Quadro 20. Model summary - variabilidade explicada com 3 dimensões do factor tempo

Dimension	Cronbach's Alpha	Variance Accounted For:	
		Total (Eigenvalue)	% of Variance
1	0,661	2,227	37,123
2	0,432	1,563	26,058
3	0,232	1,240	20,668
Total	0,961(a)	5,031	83,849

Nota: a - Total Cronbach's Alpha is based on the total Eigenvalue.



Infere-se pela observação da Figura 6, as duas primeiras dimensões separam as amostras com 5 meses das restantes amostras e a dimensão 3 separa as amostras com 2,5 meses das restantes amostras.

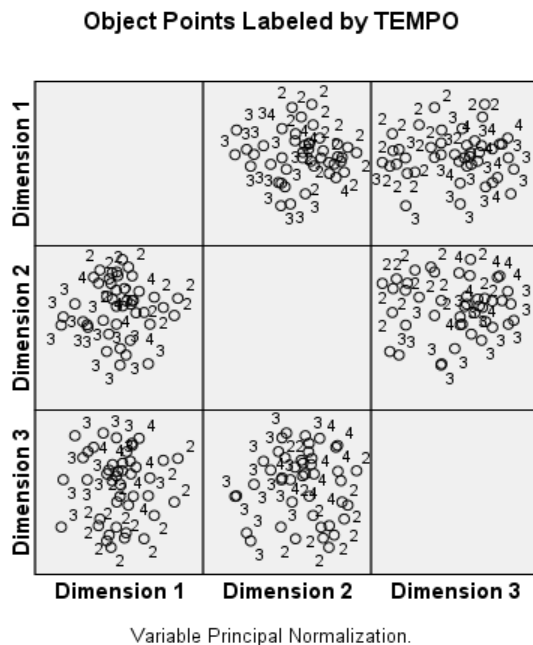


Figura 6. Análise em componentes principais de todos os parâmetros, sem a testemunha, ao longo do tempo e consoante o tipo de tosta.

Legenda: Tempo. 1 – 0 meses, 2 - 2,5 meses, 3 – 5 meses e 4 – 7,5.

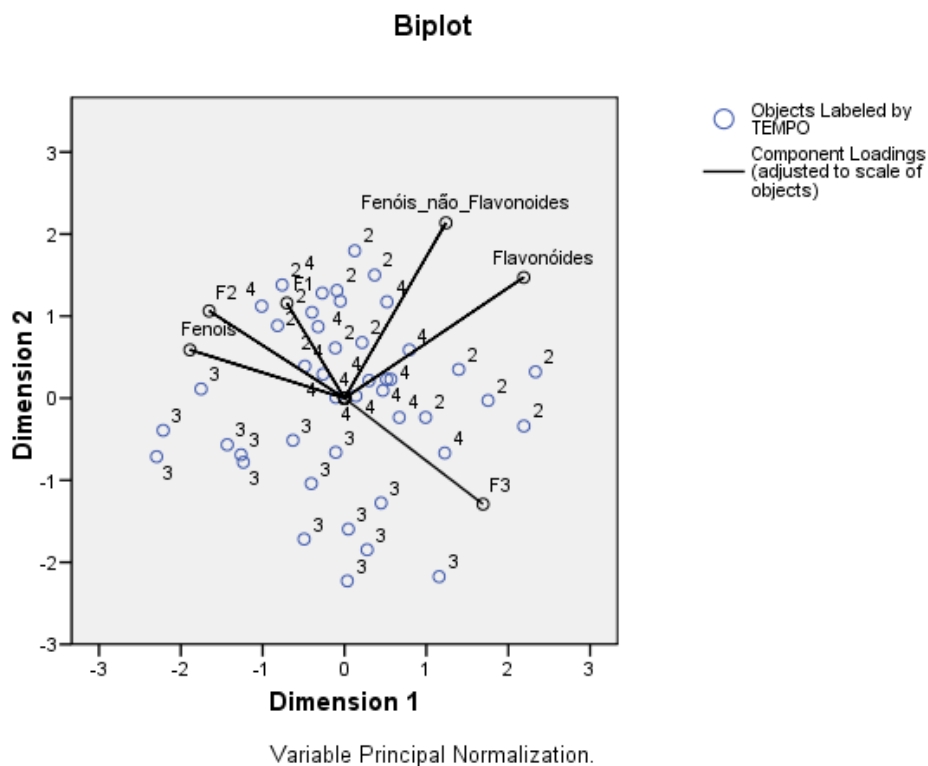


Figura 7. Representação gráfica dos parâmetros dos taninos, analisados em relação a dois componentes principais, e das 3 variáveis (2 – 2,5 meses; 3 – 5 meses; 4 – 7,5 meses; F1 – flavanóis monoméricos; F2 – taninos oligoméricos e F3 – taninos poliméricos).

IV.3.1 Precursores de aroma

Como se pode verificar no Quadro 21., os teores de precursores de aroma são aumentam ao longo do tempo de estágio.

O vinho em estudo é seco, mas apresenta elevados teores de precursores, provavelmente devido às suas castas serem tidas como ricas em aromas varietais, e ainda serem muito novos. Salienta-se que não foi feita nenhuma aplicação de enzimas glicosidásicas, onde os compostos estão na forma de precursores e não na forma livre. O que nos leva a crer que, ainda não houve tempo para ocorrer a hidrólise ácida destes compostos.

O aumento verificado do tempo 0 para os 7,5 meses poderá ser explicado por cedência de glucose presente na madeira (taninos elágicos e gállicos) para o vinho, ou ainda pela cedência de compostos terpénicos e aparentados que estejam, provavelmente, na madeira na forma de precursores.



Quadro 21. Teores dos precursores de aroma no início e final do estágio considerados (μM) (Comparação médias por ANOVA)

Meses	Média	EP
0	2053,2	± 492,099
7.5	3032,73	± 547,133

IV.4 Análise sensorial

IV.4.1 Cor

Relativamente às características sensoriais da cor, podemos verificar no Quadro 16., que o vinho se encontra na gama do “vermelho” (entre o medianamente intenso e o intenso), uma vez que as pontuações obtidas para os parâmetros “violeta” e “castanho” situaram-se entre o inexistente e o pouco intenso.

Em termos da sua evolução, as tostas GR, M+ e M+Lo apresentam um decréscimo de valor no “vermelho” dos 2,5 para os 5 meses de estágio e um aumento dos 5 para os 7,5 meses. Já a tosta M regista um aumento dos 2,5 para os 5 meses e mantêm-se o valor para os 7,5 meses. Por último a tosta MLo apresenta valores constantes dos 2,5 para os 5 meses e uma diminuição nos 7,5 meses de estágio.

Estes resultados estão de acordo o que foi referido anteriormente (Jordão, 2005), e acerca da diminuição das antocianas. Este autor, também avaliou as evoluções da cor “vermelha” nos vinhos estagiados em madeira comparativamente às provocadas pela incorporação de elevados níveis de oxigénio. Constatou que eram muito semelhantes.

Quadro 22. Avaliação das características sensoriais de cor para as diferentes tostas e ao longo do tempo.

COR	Meses	GR		M		MLo		M+		M+Lo	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Vermelho	2,5	3,3	1,28	3,1	1,08	3,5	1,27	3,1	1,13	3,3	1,28
	5	2,7	1,12	3,4	1,27	3,6	1,36	3,0	1,07	3,0	1,07
	7,5	3,4	1,17	3,4	1,27	2,9	1,02	3,3	1,25	3,6	1,36
Violeta	2,5	2,1	1,36	2,0	1,31	2,7	1,32	2,4	1,30	2,5	1,41
	5	2,6	1,33	2,3	1,32	2,6	1,51	2,1	1,36	2,3	1,33
	7,5	2,3	1,32	2,4	1,33	2,1	1,36	2,2	1,39	2,6	1,24
Castanho	2,5	1,5	0,53	1,6	0,74	1,6	0,73	1,8	0,89	1,5	0,53
	5	1,6	0,73	1,3	0,50	1,4	0,53	1,8	0,71	1,6	0,74
	7,5	1,4	0,49	1,7	0,71	1,8	0,71	1,8	0,83	1,3	0,50

Legenda: M – Tosta Média; M+ - Tosta Média Mais; MLo – Tosta Média Longa; M+Lo – Tosta Média Mais Longa; GR – Tosta Grande Reserve

(Cor - 1. Inexistente; 2. Pouco Intenso; 3. Medianamente Intenso; 4. Intenso; 5. Muito Intenso).



IV.4.2 Aroma

Relativamente às características sensoriais do aroma, podemos verificar no Quadro 17., que no vinho os aromas a “Café”, “Caramelo”, “Chocolate/Cacau”, “Côco”, “Fumé”, “Prancha/Serradura” e “Torrado”, foram pontuados entre os inexistentes e pouco intenso, não havendo alterações significativas para as diferentes tostas e ao longo do tempo.

Os aromas “Baunilha”, “Especiarias” e “Frutado” foram pontuados entre os pouco intensos e intensos, não se verificando diferenças significativas para as várias tostas e ao longo do tempo.

Para as diferentes tostas e ao longo do tempo, o “Equilíbrio” foi pontuado entre o bom e o muito bom. Para a tosta GR, verifica-se um aumento dos 2,5 para os 7,5 meses.

Apenas foram significativos, no factor tempo as variáveis “Floral” e “Boisé”, e no factor grupo a variável “Tabaco”. Em todos os outros factores não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas.



Quadro 23. Avaliação dos compostos do aroma das diferentes tostas ao longo do estágio.

AROMA	Meses	GR		M		MLo		M+		M+Lo	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Baunilha	2,5	1,6	0,79	1,9	1,21	2,4	1,06	2,0	1,07	2,0	1,07
	5	1,6	0,86	2,0	1,32	2,1	1,17	2,4	1,35	2,5	1,41
	7,5	2,4	1,33	2,1	0,99	2,3	1,28	2,0	1,07	2,6	1,41
Boisé	2,5	2,0	0,89	2,4	1,20	2,3	1,16	2,0	0,58	2,3	0,89
	5	1,8	0,87	2,1	1,07	2,6	0,90	2,3	0,76	3,1	1,13
	7,5	2,9	1,27	2,8	1,07	3,1	1,27	2,6	0,93	2,6	0,90
Café	2,5	1,3	0,52	1,7	0,82	1,4	0,74	1,7	0,76	1,6	0,98
	5	1,7	0,71	1,3	0,76	1,7	0,91	1,5	0,53	1,8	1,31
	7,5	1,4	0,73	1,3	0,76	1,7	1,11	1,8	1,16	1,6	0,73
Caramelo	2,5	1,2	0,41	1,4	0,79	1,3	0,46	1,4	0,53	1,3	0,49
	5	1,2	0,44	1,4	0,79	1,7	0,49	1,2	0,41	1,4	0,74
	7,5	1,5	0,61	1,4	0,53	1,5	0,76	1,8	0,89	1,6	0,53
Chocolate/Cacau	2,5	1,5	0,55	1,9	0,90	2,0	0,93	1,7	0,76	1,3	0,52
	5	1,9	1,27	1,6	0,79	1,7	0,76	1,6	0,74	1,8	1,04
	7,5	2,0	1,12	1,4	0,53	1,4	0,53	1,7	0,49	1,6	1,13
Côco	2,5	1,3	0,82	1,3	0,82	1,1	0,38	1,5	1,22	1,5	0,84
	5	1,1	0,33	1,1	0,38	1,4	0,79	1,2	0,41	1,3	0,46
	7,5	1,3	0,49	1,4	0,79	1,7	1,03	1,1	0,38	1,1	0,38
Equilíbrio	2,5	2,9	0,75	3,3	0,71	3,6	1,01	3,3	1,16	3,4	0,74
	5	3,3	0,83	3,1	1,05	3,7	0,71	3,5	0,53	3,4	0,62
	7,5	3,9	0,81	3,2	0,83	3,6	0,98	3,6	0,73	3,5	1,06
Especiaria	2,5	2,6	1,05	2,6	1,16	2,5	0,76	2,8	0,84	2,4	1,38
	5	2,6	1,22	2,6	1,01	2,1	1,05	2,1	1,02	2,6	1,12
	7,5	2,7	0,71	2,6	1,29	2,9	1,49	2,4	0,78	2,3	1,00
Floral	2,5	1,9	0,83	1,9	0,86	2,2	1,41	2,0	1,15	1,7	0,49
	5	1,8	0,44	2,1	1,13	2,0	1,07	1,8	0,71	2,2	1,00
	7,5	2,0	1,20	2,3	0,83	2,4	1,40	2,3	1,41	2,2	0,87
Frutado	2,5	2,5	0,76	3,1	1,32	3,2	1,20	3,4	1,30	3,0	1,20
	5	2,6	1,24	3,1	1,24	2,8	1,00	3,3	1,16	3,0	0,93
	7,5	3,2	0,94	2,7	1,00	2,8	0,89	3,1	1,27	3,6	1,05
Fumé	2,5	1,5	0,84	1,8	0,98	1,8	1,04	1,7	1,21	1,7	0,76
	5	1,8	0,97	1,4	0,79	1,5	1,07	1,5	0,84	1,4	0,74
	7,5	1,6	1,13	2,1	1,17	2,1	1,35	1,6	0,98	1,4	0,79
Prancha/Serradura	2,5	1,7	0,82	1,8	0,98	1,4	0,79	1,7	0,82	1,7	1,21
	5	1,4	0,53	1,9	1,08	1,6	1,13	1,4	0,53	1,5	0,76
	7,5	1,9	1,21	1,9	1,13	2,2	1,47	1,7	1,11	1,4	0,79
Tabaco	2,5	1,7	1,03	1,3	0,82	1,6	0,79	1,7	1,21	1,9	0,93
	5	1,7	0,87	1,3	0,46	1,8	0,71	1,6	0,53	1,6	0,92
	7,5	1,9	1,07	1,3	0,76	1,9	1,07	1,4	0,79	1,9	1,21
Torrado	2,5	1,5	0,84	1,7	0,82	1,6	0,98	1,2	0,41	1,4	0,53
	5	1,1	0,33	2,0	1,00	1,7	0,87	1,4	0,79	1,9	1,13
	7,5	1,5	0,76	1,6	0,79	1,9	1,07	1,4	0,74	1,8	1,00

Legenda: M – Tosta Média; M+ - Tosta Média Mais; MLo – Tosta Média Longa; M+Lo – Tosta Média Mais Longa; GR – Tosta Grande Reserve

(Aroma – 1. Inexistente; 2. Pouco Intenso; 3. Medianamente Intenso; 4. Intenso; 5. Muito Intenso; Equilíbrio - 1. Mediocre; 2. Satisfatório; 3. Bom; 4. Muito Bom; 5. Excelente).



Como se pode observar (Quadro 18.), independentemente da tosta o aroma “Floral” aumentou de intensidade dos 5 para os 7,5 meses de estágio, possivelmente devido à cedência de compostos terpénicos e norisoprenoides pela madeira ao vinho.

Quadro 24. Teores da variável “floral” ao longo do tempo.

TEMPO	Média	Desvio padrão
2,5	1,89 ^a	0,105
5,0	1,94 ^a	0,098
7,5	2,23 ^b	0,097

Nota: As letras semelhantes correspondem médias semelhantes para $p < 0,05$

Como se pode concluir pela observação do Quadro 19., a Tosta GR apresenta um valor menor de aroma a “Tabaco” que a tosta M+. As restantes tostas apresentam valores medianos, entre as duas anteriores.

Quadro 25. Teores da variável “Tabaco” em cada Tosta considerada

TOSTA	Média	Desvio padrão
M	1,544 ^{ab}	0,139
M+	1,817 ^b	0,127
MLo	1,705 ^{ab}	0,131
M+Lo	1,747 ^{ab}	0,131
GR	1,297 ^a	0,136

Nota: As letras semelhantes correspondem médias semelhantes para $p < 0,05$

Legenda: M – Tosta Média; M+ - Tosta Média Mais; MLo – Tosta Média Longa; M+Lo – Tosta Média Mais Longa; GR – Tosta Grande Reserve

Relativamente ao “Boisé” observa-se um aumento gradual, estatisticamente significativo, da sua percepção ao longo do tempo de estágio.

Quadro 26. Teores de Boisé em cada mês de estágio considerado.

TEMPO	Média	Desvio padrão
2,5	2,16 ^a	0,112
5,0	2,39 ^a	0,103
7,5	2,77 ^b	0,098

Nota: A letras semelhantes correspondem médias semelhantes para $p < 0,05$

IV.4.3 Gosto e Apreciação Global

As características sensoriais do Gosto, “Corpo” e “Persistência” apresentam-se praticamente constantes para as diferentes tostas e ao longo do tempo, como se pode observar no Quadro 20. Foram pontuadas entre o medianamente intenso e o intenso. O “Equilíbrio”, também se mantém constante, sendo classificado entre o bom e o muito bom.



Em relação aos atributos do gosto e apreciação global verificou-se significância estatística na interação TostaTempo nas características “amargo” e apreciação global.

Verifica-se que para o vinho da tosta GR diminui o valor no amargo dos 2,5 para os 5 meses e aumentou para os 7,5 meses; na tosta M o valor é crescente ao longo do tempo; na tosta MLo este valor aumenta substancialmente dos 2,5 para os 5 meses e volta a mostrar um decréscimo acentuado dos 5 para os 7,5 meses; na tosta M+ mantêm-se constante até aos 5 meses e aumenta aos 7,5 meses; por último a tosta M+Lo apresenta ligeiros decréscimos ao longo dos 7,5 meses de estágio.

Em relação á apreciação global verifica-se um aumento crescente na tosta GR principalmente dos 5 para os 7,5 meses; decréscimo dos 2,5 para os 5 meses seguido de um ligeiro aumento nas tostas M e MLo; um aumento na apreciação dos 2,5 para os 5 meses seguido de um decréscimo na tosta M+ e uma satisfação constante ao longo do tempo na tosta M+Lo.

Quadro 27. Avaliação das características sensoriais de Gosto e Satisfação Global para as diferentes tostas e ao longo do tempo.

GOSTO	Meses	GR		M		MLo		M+		M+Lo	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Corpo	2,5	2,9	0,68	3,6	0,52	3,6	0,78	3,5	0,76	3,4	0,74
	5,0	3,4	0,73	3,2	0,67	3,3	0,67	3,6	0,52	3,4	0,74
	7,5	3,7	0,71	3,1	0,60	3,5	0,93	3,3	0,71	3,3	0,75
Adstringência	2,5	2,6	0,92	2,5	0,93	2,9	0,81	2,5	0,93	2,5	0,53
	5,0	2,6	0,73	2,9	0,78	2,8	0,83	2,8	0,71	2,6	0,62
	7,5	2,8	0,83	3,2	0,87	2,5	0,93	2,9	1,05	2,9	0,81
Amargo	2,5	2,0	1,29	1,6	0,79	1,9	0,99	1,7	1,11	2,0	1,00
	5,0	1,4	0,53	1,8	0,71	2,7	1,16	1,7	0,76	1,8	0,89
	7,5	1,8	0,46	2,2	0,92	1,7	0,76	2,2	1,19	1,7	0,59
Persistência	2,5	3,2	0,75	3,4	0,92	3,9	0,78	3,6	0,82	3,3	0,80
	5,0	3,3	0,75	3,4	1,01	3,5	0,71	3,7	0,59	3,6	0,82
	7,5	3,7	0,87	3,6	0,88	3,7	0,59	3,6	0,88	3,5	0,61
Equilíbrio	2,5	2,9	0,64	3,4	0,52	3,5	1,06	3,4	0,92	3,3	1,04
	5,0	3,4	0,73	3,1	0,78	3,2	0,83	3,7	0,46	3,4	0,92
	7,5	3,5	0,79	3,3	0,71	3,6	0,82	3,3	0,50	3,4	0,60
Apreciação Global	2,5	2,9	0,64	3,4	0,44	3,7	1,12	3,4	0,73	3,5	0,93
	5,0	3,1	0,74	3,0	0,87	3,5	0,71	3,7	0,46	3,4	0,90
	7,5	4,1	0,73	3,2	0,83	3,6	0,79	3,2	0,44	3,5	0,61

Legenda: M – Tosta Média; M+ - Tosta Média Mais; MLo – Tosta Média Longa; M+Lo – Tosta Média Mais Longa; GR – Tosta Grande Reserve

(Gosto – 1. Inexistente; 2. Pouco Intenso; 3. Medianamente Intenso; 4. Intenso; 5. Muito Intenso; Equilíbrio e Satisfação Global - 1.Mediocre; 2. Satisfatório; 3. Bom; 4. Muito Bom; 5. Excelente).



V. CONCLUSÕES

Com a realização deste ensaio, foi possível aprofundar o conhecimento sobre os fenómenos envolvidos no estágio dos vinhos tintos em barricas de madeira, avaliando o impacto das diferentes tostas, de barricas com a mesma origem botânica e geográfica, e produzidas na mesma tanoaria

Neste ensaio analisou-se o impacto da queima das barricas num mesmo vinho tinto, ao longo do tempo do estágio, tanto a nível químico como sensorial.

A observação dos resultados e a apreciação química e sensorial veio corroborar a ideia de que os diferentes níveis de queima de uma barrica são mais um factor de variabilidade num vinho que nela estagie.

A primeira conclusão que se pode tirar deste estudo, é relativa aos parâmetros da cor, antocianas e pigmentos, constatando-se a existência de valores similares para as diferentes tostas, havendo alterações apenas ao longo do tempo.

O único parâmetro que foi excepção, foi os pigmentos poliméricos, que são influenciados pelo nível de tosta e pelo tempo de estágio. A tosta média destacou-se das restantes, com valores mais elevados até aos 5 meses, começando a diminuir até ao final do estágio. Este decréscimo poderá estar associado a precipitações.

Podemos, ainda, concluir que o vinho estagiado nas barricas com tosta média longa evolui mais rapidamente que os restantes, uma vez que apresenta menor concentração de antocianas totais e pigmentos totais, e maior grau de polimerização dos pigmentos.

Os resultados obtidos ao nível da composição fenólica, apenas foram significativos no parâmetro fenóis não-flavonóides, que variou consoante as diferentes tostas e ao longo do tempo. Observou-se um aumento significativo da testemunha para os 2,5 meses em todas as tostas, atingindo valores mais altos na tosta grande reserve (GR). De seguida, verifica-se uma diminuição bastante significativa até aos 5 meses atingindo tosta média (M) os valores mais baixos. Voltou a haver um aumento até aos 7,5 meses.

Confirmando alguns trabalhos recentes, podemos concluir que estas variações nos teores de fenóis não-flavonóides estão relacionadas com a extracção de alguns compostos fenólicos da madeira para o vinho e a sua transformação química ao longo do tempo.



Os teores de fenóis totais e fenóis flavonóides não registaram diferenças significativas, havendo apenas diferenças ao longo do tempo. Podemos concluir que o tempo de estágio do ensaio não foi o suficiente para haver diferenças significativas entre os vinhos estagiados em barricas de diferentes tostas.

Quanto aos teores de taninos, não foram encontradas diferenças significativas entre os vinhos das diferentes tostas nos parâmetros flavanóis monoméricos e taninos poliméricos e total de taninos, confirmando trabalhos recentes. Apenas o valor dos taninos oligoméricos da tosta M é estatisticamente inferior aos restantes.

Os teores de precursores de aroma apresentaram um valor inicial muito elevado, verificando-se ainda um aumento significativo durante o estágio.

Podemos concluir que, para um vinho seco apresenta teores demasiado elevados, provavelmente devido às suas castas serem tidas como ricas em aromas varietais, e ainda serem muito novos. O que nos leva a crer que, ainda não houve tempo para ocorrer a hidrólise ácida dos compostos.

O aumento verificado do tempo 0 para os 7,5 meses poderá ser explicado pela cedência de glucose presente na madeira (taninos elágicos e gállicos) para o vinho, ou ainda pela cedência de compostos terpénicos e aparentados que estejam na madeira na forma de precursores.

Os resultados da análise sensorial, cujos vinhos tintos foram avaliados por um painel de provadores treinado e experimentado, demonstraram existirem diferenças estatisticamente significativas nos parâmetros: “Floral” (aroma) e “Boisé” (aroma) ao longo do tempo de estágio; “Tabaco” consoante as diferentes tostas; “Vermelho” (cor), “Amargo” (gosto) e Apreciação Global na interação Tosta x Tempo, sendo este vinho classificado na sua generalidade como bom.

Finalmente, podemos concluir que o mesmo vinho estagiado em diferentes barricas com diferentes tostas, no final do tempo de estágio, tornou-se um vinho único, com características próprias que o distinguem dos seus semelhantes. Podemos verificar que para este vinho, existe um tempo óptimo para cada tipo de tosta. Sem que a qualidade dos vinhos fosse afectada, de forma perceptível pelo painel de prova, verificou-se que estes óptimos se atingiram aos 2,5 meses na tosta média (M); aos 5 meses na tosta média mais (M+); e aos 7,5 meses na tosta grande reserve (GR). As tostas média longa (MLo) e média mais longa (M+Lo) mantiveram-se constantes ao longo do tempo.



VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Boeglin, N., Kuzara, S., Duchanois, G., Masson, D. (1993). Étude du chêne de tonnellerie: perméabilité et cintrage. *Rev. Fr. Oenol.*, **144**: 36-40.

Cadahía, E., Varea, S.: Muñoz, L.: Fernández de Simón, B.: García-Vallejo, M. C. (2001a). Change in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French and American oak woods during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.*, **49**: 1790-1798.

Cadahía, E., Varea, S.: Muñoz, L.: Fernández de Simón, B.: García-Vallejo, M. C. (2001b). Evolution of ellagitannins in Spanish, French and American oak wood during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.*; **49**: 3677-3684.

Caldeira, I. (2004). O aroma de aguardentes vónicas envelhecidas em Madeira. Importância da tecnologia de tanoaria. *Dissertação de Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial, Instituto Superior de Agronomia; Lisboa.*

Canas, S. (2003). Estudo dos compostos extraíveis da Madeira (carvalho e castanheiro) e dos processos de extracção na perspectiva do envelhecimento em enologia. *Dissertação de Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial, Instituto Superior de Agronomia; Lisboa.*

Carvalho, A. (1998). Identificação anatómica e caracterização física e mecânica das madeiras utilizadas no fabrico de quartolas para produção de aguardentes velhas de qualidade denominação Lourinhã. *Ciência Tec. Vitiv.*, **13**: 71-105.

Chatonnet, P. (1992). Les composés aromatiques du bois de chênes cédés aux vins. *Vigne et vin publ. Intern.*, 81-91.

Chatonnet, P. (1995). Influence des procédés de tonnellerie et des conditions d'élevage sur la composition et la qualité des vins élevés en fûts de chêne. *Thèse doctorat de l'Université de Bordeaux II, France.* 268pp.



Chatonnet, P., Boidron, J. N.; Dubourdieu, D. (1993). Maitrise de la chauffe de brûlage en tonnellerie. Application à la vinification et à l'élevage des vin en barriques. *Rev. Fr. Oenol.*, **144**: 41-53.

Chatonnet, P.; Boidron, J. N.; Dubourdieu, D.; Pons, M. (1994). Évolution des composés polyphénoliques du bois de chêne au cours de son séchage. Premiers résultats. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **28**: 337-357.

De Coninck, G.; Jordão, A.; Ricardo-da-Silva, J.; Laureano, O. (2006). Evolution of phenolic composition and sensory properties in red wine aged in contact with portuguese and french oak wood chips. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 2006, **40**, n°1, 25-34.

Dias, M. T. (2008). Efeito da Origem Comercial das Barricas-Tanoarias nas Características Químicas de Um Vinho. *Relatório do Trabalho de Fim de Curso de Engenharia Agronómica, Instituto Superior de Agronomia*; Lisboa.

Es-Safi, N. E.; Fulcrand, H.; Cheynier, V.; Moutounet, M. (1999). Studies on the acetaldehyde-induced condensation of (-)-epicatechin and malvidin 3-O-glucoside in a model solution system. *J. Agric Food Chem*, **47**: 2096-2102.

Fengel, D. e Wegner, G. (1989). Wood.Chemistry, Ultrastructure, Reactions. *Walter de Gruyter (Ed.)*, Berlin, 612 pp.

Feuillat F., Huber F., Keller R. (1992). Mise au point sur: la notion de grain utilisée pour le classement des merrains de chêne. *Rev. Fr. Oenol.*, **139**: 65-69.

Franco J. A. (1971). *Nova Flora de Portugal*. **648** pp Lisboa.

Garde-Cerdán T., Torrea-Goni D., Ancim-Azpilicueta C. (2004). Accumulation of volatile compounds during ageing of two red wines with different composition. *J. Food Engineering*. **65**(3), 349-356.

Glories, Y. (1984). La couleur des vins rouges. 1^a partie: les équilibres des anthocyanes et des tanins. *Connaissance Vigne Vin*. **18** (3): 195-217.

Gross G. G. (1992). Enzymes in the biosynthesis of hydrolyzable tannins. *In: Plant polyphenols*, Hemingway R. W., Laks P. E. (Eds.), Plenum Press, 43-72 pp. New York.



Guymon J. F., Crowell E. A., (1968). Separations of vanillin, syringaldehyde and other aromatic compounds in the extracts of French and American oak woods by brandy and aqueous alcohol solutions. *Qual. Plant. Materiae*, **16**: 302-333.

Hale, M. D.; McCafferty, K.; Larmie, E.; Newton, J.; Swan, J. S. (1999). The influence of oak seasoning and toasting parameters on the composition and quality of wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, **50**: 495-502.

Hillis, W. E. (1984). High temperature and chemical effects on wood stability. *Wood Sci. Technol.*, **18**: 281-293.

Hodge, J. E. (1967). Origin of flavour in foods. Nonenzymic browning reactions. *In: Chemistry and Physics of flavor*, 465-491pp, Schultz H. W., Day E. A., Libey L. M. (Eds.), AVI Publis. Co, Westport.

Iland, P.; Cynkar, W.; Francs, I.; Williams, P.; Coombe, B. (1996) – Optimisation of methods for the determination of total and red-free glycosyl glucose in black grape berries of *Vitis vinifera*. *Aust. J. Grape and Wine Research*, **2**: 171-178.

Jordão, A. (2005). Interação entre os compostos fenólicos do vinho tinto e os compostos extraídos da madeira durante o envelhecimento. *Dissertação de Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial, Instituto Superior de Agronomia; Lisboa*.

Jordão, A.; Ricardo-da-Silva, J.; Laureano, O. (2005a). Comparison of volatile composition os cooperage oak wood of different origins (*Quercus pyrenaica* vs. *Quercus alba* and *Quercus petraea*). *Mitteilungen Klosterneuburg*. **55**: 22-31.

Jordão, A.; Ricardo-da-Silva, J.; Laureano, O.; Adams, A.; Demyttenaere, J.; Verhé, R.; Kimpe N. (2005b). Volatile composition analysis by solid-phase microextraction applied to oak wood used in cooperage (*Quercus pyrenaica* and *Quercus petraea*): effect of botanical species and toasting process. *J. Wood Sci.* **52**: 514-521.

Jordão, A.; Ricardo-da-Silva, J.; Laureano, O. (2005c). Extraction of Some Ellagic Tannins and Ellagic Acid from Oak Wood Chips (*Quercus pyrenaica* L.) in Model Wine Solutions: Effect of Time, pH, Temperature and Alcoholic Content. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* **26**: 83-89.



Jordão, A.; Ricardo-da-Silva, J.; 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.

Jordão, A.; Ricardo-da-Silva, J.; Laureano, O.; Mullen, W.; Crozier, A. (2008b). Effect of ellagitannins, ellagic acid and volatile compounds from oak wood on the (+)- catechin, procyanidin B1 and malvidin-3-glucoside content of model wines. *Aust. J. Grape and Wine Research*, **14**, 260–270.

Joseph, E.; Marché, M. (1972). Contribution à l'étude du vieillissement du cognac. Identification de la scopolétine, de l'ombelliférone, de la β -methyl-ombelliférone, de l'aesculine et de la scopoline, hétérosides provenant du bois. *Conn. Vigne Vin*, **6**: 273-330.

Kramling, T. E., Singleton, V. L. (1969) An estimate of the nonflavonoid phenols in wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, **20**: 86-92.

Keller, R. (1987). Différentes variétés de chênes et leur répartition dans le monde. *Conn. Vigne vin*, **21**: 191-229.

Kleinschmit J. (1993). Intraspecific variation of growth and adaptive traits in European oak species. *Ann.Sci. For.*, **50**: 166-185.

Klumpers, J.; Scalbert, A.; Janin, G. (1994). Ellagitannins in European oak wood: polymerization during wood ageing. *Phytochemistry*, **36**: 1249-1252.

Larignon, P., Cantagrel. R., Roulland. C., Vidal, J. P. (1994). Incidence des pratiques de tonnellerie en Charente sur la microflore des merrains en fin de maturation. *Rev. Fr. Oenol.*, **74**: 9-13.

Marché, M. e Joseph, E. (1975). Theoric study over the Cognac and its aging. *Rev. Fr. Oenol.*, **57**: 1-106.

Maroco, J. (2003). Análise Estatística de dados com utilização do SPSS. *Edições Sílabo*. Lisboa

Matejicek, D; Mikes, O.; Klejdus, B.; Sterbova, D.; Kubán, V. (2005). Changes in contents of phenolic compounds during maturing of barrique red wines. *Food Chem.*, **90**: 791-800.



Matricardi, L.; Waterhouse, A. L. (1999). Influence of toasting technique on color and ellagitannins of oak wood in barrel making. *Am. J. Enol. Vitic.*, **50**: 519-525.

Melo, J. R. (1999). Secagem de madeiras. Teorias e práticas de secagem artificial de madeiras. 382 pp. *Estação florestal Nacional*, Lisboa.

Monties, B. (1987b). Composition des bois de chêne: composés phénoliques, relations avec quelques propriétés physiques et chimiques susceptibles d'influencer la qualité des vins et des eaux-de-vie. *Conn. Vigne Vin*, **21**: 169-190.

Mosedale, J.R. (1995). Effects of oak wood on the maturation of alcoholic beverages with particular reference to whisky. *Forestry*, **68**: 203-230.

Mosedale, J.R.; Puech, J. L.; Feuillat, F. (1999). The influence on wine flavor of the oak species and natural variation of heartwood components. *AM. J. Enol. Vitic.*, **50**: 503-512.

Moutounet, M.; Puech, J. L.; Keller, R.; Feuillat, F. (1999). Les caractéristiques du bois de chêne en relation avec son utilisation en oenologie: Le phénomène de duramisation et ses conséquences. *Rev. Fr. Oenol.*, **174**: 12-17.

Pallenbach E.; Scholz E.; König M.; Rimpler H. (1993). Proantocyanidins from *Quercus petraea* bark. *Phytochem.*, **37**: 357-371.

Pearl I. A., Beyer D. L., Johnson B., Wilkison S. (1957). Alkaline hydrolysis of representative hardwoods. *TAPPI*, **40**: 374-378.

Peng, S.; Scalbert, A.; Monties, B. (1991). Insoluble ellagitannins in *Castanea sativa* and *Quercus petraea* woods. *Phytochemistry*, **30**: 775-778.

Pontallier P., Salagoity-Auguste M. H., Ribereau-Gayon P., (1982). Intervention du bois de chêne dans l'évolution des vins rouges. *Conn. Vigne et du Vin*, **16**: 45-61.

Ribéreau-Gayon P. (1968). Les composés phénoliques totaux des végétaux. 254 pp. *Dunod*, Paris.



Ribéreau-Gayon, P. (1970) La dosage des composés phénoliques totaux des vins rouges. *Chimie Analytique*, **52**, 627-631.

Ribéreau-Gayon, P., Pontallier P., Glories Y. (1983). *J. Sci. Food and Agric*, **34**, 505.

Ribéreau-Gayon P., Stonestreet (1965). Le dosage des anthocyanes dans les vins rouges. *Bol. Soc. Chimie*, **9**: 2649-2652.

Rice-Evans C. A., Miller N. J., Paganga G. (1996). Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Rad. Biol. Med.*, **20**: 933-956.

Roux D. G.; Ferreira D.; Botha J. J. (1980). Structural considerations in predicting the utilization of tannins. *J. Agr. Food Chem.*, **28**: 216-222.

Scalbert A., Monties B., Janin G. (1989). Tannins in wood: comparison of different estimation methods. *J. Agr. Food Chem.*, **37**: 1324-1329.

Sefton, M.A.; Francis, I.L.; Williams, P.J. (1996) – The free and bound volatile secondary metabolites of *Vitis vinifera* grape cv. Semillon. *Aust. J. Grape and Wine Research*, **2**: 179-183.

Sefton, M. A.; Francis, I. L.; Pocock, K. F.; Williams, P.J. (1993). The influence of natural seasoning on the concentrations of eugenol, vanillin, and *cis*- and *trans*- β - Methyl- γ -octalactone extracted from French and American oak wood. *Sci. Aliments*, **13**: 629-643.

Seikel, M. K.; Hostettler, F. D.; Niemann, G. J. (1971). Phenolics of *Quercus robur* wood. *Phytochemistry*, **10**: 2249-2251.

Singleton, V. L., Sullivan, A. K., Kramer, C. (1971) An analysis of wine to indicate ageing in wood or treatment with wood chips or tannic acid. *Am. J. Enol. Vitic*, **22**: 161-166.

Somers T, C. (1971). The polymeric nature of wine pigments. *Phytochemistry*, **10**, 2175-2186.

Somers, T.C., Evans, M. E. (1977) Spectral Evaluation of young red wines: anthocyanin equilibria, total phenolics, free and molecular SO₂, "chemical age". *J. Sci Food and Agric*, **28**: 279-287.



Sudrand, P. (1958). Interpretation des courbes d'absorption des vins rouges. *An. Techn. Agricole*, **7** (2): 203-208.

Sun, B. S., Leandro, C., Ricardo Da Silva, J. M., Spranger, I. (1998). Separation of grape and wine proanthocyanidins according to their degree of polymerization, *J. Agric. Food Chem.*, v. **46**, p. 1390-1396.

Swan, J. S.; Reid, k. J. G.; Howie, D.; Howlet, S. P. A. (1993). Study of the effects of air and kiln drying of cooperage oak wood. *In Elaboration et connaissance des Spiritueux; Contagrel, R., Ed.; Lavoisier: Paris, France, 557-561 pp.*

Taransaud J. (1976). Le livre de la tonnellerie. *La roue à livres diffusion, Paris.*

Vales, R. (2003). Estudo comparativo da adição de aparas de madeira de carvalho a um vinho tinto: Efeito da dose de aplicação, origem geográfica, tipo de queima, dimensão da apara e arejamento. *Relatório do Trabalho de Fim de Curso de Engenharia Agro-Industrial, Instituto Superior de Agronomia; Lisboa.*

Viriot, C.: Scalbert, A.; Lapierre, C. L.; Moutounet, M. (1993). Ellagitannins and lignins in aging of spirits in oak barrels. *J. Agric. Food. Chem.*, **41**: 1872-1879.

Vivas, N., (1995a). La qualité du bois de chêne et son utilisation pour la vinification et l'élevage des vins. *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, **1**: 1-8.

Vivas, N., (1995b). Sur la notion de grain en tonnellerie. *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, **1**: 17-32.

Vivas, N. (2000). Apports récents à la connaissance du chêne de tonnellerie et à l'élevage des vins rouges en barriques. *Bull. O.I.V.*, **73**: 79-108.

Vivas, N. (2002). Manuel de tonnellerie - à l'usage des utilisateurs des futailles. *Éditions Féret, Bordeaux, France, 207pp.*

Vivas, N. e Glories, Y. (1993). Study of fungic flora of oak (*Quercus sp.*) characteristic of natural seasoning of wood for cooperage. *Cryptogam. Mycol.*, **14**: 127-148.



Vivas, N. e Glories, Y. (1996). Study and optimization of phenomena involved in natural seasoning of oakwood. *Rev. Fr. Oenol.*, **158**: 28-35.

Vivas. N., Glories, Y., Bourgeois. G., Vitry. C. (1996). Les ellagitannins de bois de coeur de différentes espèces de chênes (*Quercus sp.*) et de châtaignier (*Castanea sativa Mill.*). Dosage dans les vins rouges élevés en barriques. *J. Sci. Tonnellerie*, **2**: 25-49.

Vivas. N.; Amrani-Joutei, K.; Glories, Y.; Doneche, B.; Brechenmacher, C. (1997). Development of microorganism oak heartwood (*Quercus petraea Liebl.*) during natural drying in open air conditions. *Ann. Sci. For.*, **54**: 563-571.

Williams, P.; Cynkar, W.; Francis, L.; Gray, J.; Iland, P.; Coombe, B. (1995) – Quantification of glucosides in grapes, juices and wines through a determination of glycosyl glucose. *J. Agric. Food Chem.*, **43**: 121-128.



VII. ANEXOS



Instituto Superior de Agronomia
Ficha de Prova de Vinho Tinto



Anexo 1

Nome:

Data / /

Sessão:

Prove os vinhos na ordem apresentada e classifique os diferentes atributos utilizando as seguintes escalas:

Para Cor, Aroma e Gosto: 1. Inexistente 2. Pouco Intenso(2) 3. Medianamente Intenso(2) 4. Intenso(2) 5. Muito Intenso(2)

Para Equilíbrio (Aroma e Gosto) e Apreciação Global: 1. Mediocre 2. Satisfatório 3. Bom 4. Muito Bom 5. Excelente

		VINHOS / CÓDIGOS				
COR	VERMELHO					
	VIOLETA					
AROMA	CASTANHO					
	FRUTADO					
	FLORAL					
	BAUNILHA					
	BOISE					
	TORRADO					
	FUME					
	ESPECIARIA					
	CARAMELO					
	CHOCOLATE/CACAU					
GOSTO	CÓCO					
	CAFÉ					
	TABACO					
	PRANCHA/SERRADURA					
	EQUILIBRIO					
APRECIÇÃO GLOBAL	CORPO					
	AMARGO					
	ADSTRINGENCIA					
	PERSISTENCIA					
EQUILIBRIO						
APRECIÇÃO GLOBAL						

Observações:

