Ciência Téc. Vitiv. 22 (2) 63-71. 2007

FRAGMENTOS DE MADEIRA DE CARVALHO NO ESTÁGIO DE VINHOS TINTOS

OAK WOOD CHIPS IN THE AGEING OF RED WINES

Nilza Eiriz[1,2], J. F. Santos Oliveira[2], M. Cristina Clímaco[1]

[1]INRB, I.P., L-INIA - Estação Vitivinícola Nacional, 2565-191 Dois Portos. Portugal. E-mail: nilza.eiriz@gmail.com; evn.mcclimaco@mail.net4b.pt

[2]Faculdade de Ciências e Tecnologia/Universidade Nova de Lisboa. Quinta da Torre, 2829-516 Caparica. Portugal. E-mail: jfso@fct.unl.pt

(Manuscrito recebido em 11.10.07 . Aceite para publicação em 28.11.07)

RESUMO

O estágio em vasilhas de madeira de carvalho considera-se indispensável para a elaboração de vinhos tintos de qualidade. No entanto, por se tratar de uma tecnologia onerosa têm sido desenvolvidas tecnologias alternativas de utilização de madeiras, uma das quais consiste na adição aos vinhos de fragmentos de madeira de carvalho. Tendo como objectivo principal avaliar os efeitos desta tecnologia durante o estágio de vinhos tintos, realizaram-se ensaios à escala industrial com fragmentos comerciais de madeira de carvalho com características diferentes, nomeadamente a forma e a espécie botânica. Os resultados obtidos permitiram verificar que as características dos fragmentos originaram vinhos diferentes, contudo as características do vinho inicial foram determinantes na respectiva discriminação.

SUMARY

The ageing in oak wood barrels is considered essential for quality red wine production. However, because it is an onerous task, alternative technologies of wood utilization have been developed, one of which is the addition of oak wood chips to wine. Having as a main objective to evaluate the effects of this technology during red wine ageing, industrial-scale experiments were carried out with commercial oak wood chips with different characteristics, namely the form and the botanical species. The obtained results permitted to verify that the chips characteristics led to the production of different wines, nevertheless, the characteristics of the initial wine were decisive for its respective discrimination.

Palavras-chave: vinhos tintos, estágio, fragmentos de madeira de carvalho
Key-words: red wines, ageing, oak wood chips

INTRODUÇÃO

O envelhecimento de vinhos envolve normalmente um período de estágio numa vasilha de madeira de dimensões variáveis. No entanto, por se tratar de uma tecnologia de envelhecimento morosa e onerosa, é cada vez mais frequente a utilização de fragmentos e de outros produtos derivados da madeira de carvalho, como uma alternativa à tecnologia tradicional.

A adição de fragmentos de madeira de carvalho ao vinho foi inicialmente equacionada em 1961 por Singleton e Draper, que estudaram em soluções de extractos com diferentes teores alcoólicos, a quantidade de substâncias extraídas a partir de fragmentos de madeira de carvalho, bem como o tempo de contacto entre as soluções hidroalcoólicas e os fragmentos.

Seguiram-se vários estudos em diferentes condições, com o intuito de avaliar as incidências do contacto do vinho e de soluções simulando o vinho, com fragmentos derivados da madeira de carvalho (Singleton *et al.*, 1971; Clímaco, 1987; Wilker e Gallander, 1988; Clímaco *et al*., 1990; Giménez Martínez *et al*., 1996; Bertrand *et al*., 1997; Clímaco *et al*., 1998; Monedero *et al*., 2000; Pérez-Coello *et al*., 2000a,b; Clímaco *et al*., 2001; Tat *et al*., 2001a,b; Afonso, 2002; Zimman *et al*., 2002; Afonso, 2003; Arapitsas *et al*., 2004; Clímaco *et al.*, 2004; Sanza *et al*., 2004a,b; Tat *et al*., 2004; Blateyron e Verdier, 2005; Eiriz, 2006).

Nesses estudos foram evidenciados factores, que podem influenciar as características dos vinhos que sejam submetidos a esta tecnologia de utilização de madeiras de carvalho, sendo de referir: a origem geográfica e a espécie botânica da madeira; o tratamento térmico realizado na indústria de tanoaria vulgarmente denominado por "queima"; o tamanho dos fragmentos; a dose de fragmentos utilizada; o tempo de estágio dos fragmentos com o vinho; a adição de oxigénio durante esse período e o próprio fabricante dos fragmentos.

Importa também salientar, que as características e a qualidade do vinho seleccionado para envelhecimento, condicionam a contribuição que um determinado fragmento pode ter na sua evolução (Ribéreau-Gayon *et al*., 1976; Clímaco *et al*., 2004; Blateyron e Verdier, 2005; Clímaco *et al*., 2005; Eiriz, 2006).

A utilização de fragmentos de madeira de carvalho, na elaboração de vinhos, foi regulamentada em 2005 pela *Organisation Internationale de la Vigne et du Vin* (O.I.V.) através da *Resolution Oeno* 3/2005, tendo esta norma sido transposta para a regulamentação comunitária pelo Regulamento (CE) nº 2165/2005 do Conselho de 20 de Dezembro e pelo Regulamento (CE) nº 1507/2006 da Comissão de 11 de Outubro.

Face ao estado actual do conhecimento científico, os objectivos do presente trabalho prendem-se com aspectos que não estão totalmente esclarecidos. Assim, pretende-se avaliar e estudar à escala industrial, os efeitos da utilização de fragmentos comerciais de madeira de carvalho, com características diferentes, no estágio de vinhos tintos, relativamente à sua composição química e sensorial. Procura-se desta forma contribuir, no âmbito técnico-científico, para um acréscimo do conhecimento, nesta questão de grande interesse económico para o sector vitivinícola.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras

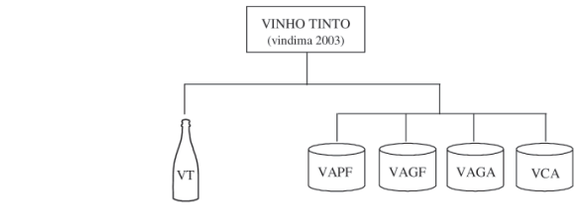
O estudo foi delineado com base num esquema factorial, considerando dois factores discriminatórios (fragmento e vinho) e tendo como base, vinhos tintos vinificados, sem repetições, na vindima de 2003, nas seguintes instituições:

- Escola Superior Agrária de Santarém (**ESAS**) – vinho produzido com uvas das castas Castelão, Preto Martinho e Trincadeira;
- Adega Cooperativa de Carvoeira (**ACC**) – vinho produzido com uvas das castas Aragonez e Alicante Bouschet;
- Adega Cooperativa de Benfica do Ribatejo (**ACBR**) – vinho produzido com uvas de castas tintas.

Em cada instituição, a montagem do ensaio tecnológico e o engarrafamento do vinho testemunha foram efectuados de forma análoga, após a conclusão da fermentação maloláctica. O ensaio tecnológico consistiu no estágio dos vinhos tintos das três instituições, em depósitos de 1000 dm^3, com quatro amostras de fragmentos comerciais de madeira de carvalho, os quais foram adquiridos, simultaneamente, ao mesmo fornecedor. Os fragmentos, todos eles de "queima" média, tinham três formas distintas e pertenciam a duas espécies botânicas, tendo sido classificados nas modalidades a seguir discriminadas:

- Aparas pequenas de carvalho francês (**APF) -** *Quercus petraea*;
- Aparas grandes de carvalho francês (**AGF**) - *Quercus petraea*;
- Aparas grandes de carvalho americano (**AGA**) - *Quercus alba*;
- Cubos de carvalho americano (**CA**) - *Quercus alba*.

A aplicação e a dosagem dos fragmentos foram efectuadas de forma idêntica e coordenada nas três instituições, sendo o esquema geral do ensaio tecnológico apresentado na Fig. 1.



VT – vinho testemunha em garrafa de 0,75 dm^3

VAPF – vinho estagiado com APF
VAGF – vinho estagiado com AGF
VAGA – vinho estagiado com AGA
VCA – vinho estagiado com CA

Figura 1 - Esquema do ensaio tecnológico
Technological assay scheme

As doses utilizadas de cada fragmento, tendo em conta as recomendações do fornecedor, foram de 1 $g.dm^{-3}$ para APF e 2 $g.dm^{-3}$ para AGF, AGA e CA. O tempo de estágio, após adição dos fragmentos, foi estabelecido pelos respectivos enólogos, tendo sido de 4 semanas para ESAS e ACC e de 8 semanas para ACBR. Durante este período, procedeu-se a uma agitação mecânica diária de 5 minutos.

Posteriormente, em cada instituição, o vinho foi engarrafado e armazenado em cave, até à realização das determinações analíticas e da análise sensorial.

Análise de parâmetros da cor

Os polifenóis totais foram determinados pelo método do índice de polifenóis totais (IPT), descrito para vinhos por Ribéreau-Gayon (1970). A análise das características cromáticas foi realizada segundo o método espectrofotométrico CIELab 76 (Bakker *et al.*, 1986; Ribeiro, 1993).

Análise de constituintes voláteis

Partindo de duas alíquotas de 50 cm^3 de cada amostra de vinho, procedeu-se à extracção dos compostos voláteis livres, de acordo com o método de extracção líquido-líquido por ultrassonificação, descrito por Cocito *et al.* (1995), com as modificações introduzidas por Ribeiro-Corrêa (1996). A identificação e o doseamento dos compostos voláteis foram realizados, respectivamente, por cromatografia gás-líquido de alta resolução-espectrometria de massa (CGLAR-EM) e por cromatografia gás-líquido de alta resolução (CGLAR).

A quantificação relativa de todos os compostos voláteis doseados foi efectuada pelo método do padrão interno, assumindo um factor de resposta igual a 1 e apresentando-se os resultados expressos em mg de padrão interno.dm^{-3}.

Análise sensorial

A análise sensorial foi realizada por um painel constituído, em média, por nove provadores do Serviço de Prova Organoléptica da Estação Vitivinícola Nacional, segundo uma ficha de prova constituída por descritores sensoriais adequados a vinhos tintos com envelhecimento.

Os provadores não tiveram acesso prévio a qualquer tipo de informação sobre os vinhos, tendo cada descritor sido avaliado através de uma intensidade definida numa escala de 0 (não perceptível) a 5 (fortemente perceptível). Complementarmente, foi atribuída uma pontuação à qualidade global dos vinhos, traduzida por uma apreciação geral, numa escala estruturada de 0 a 20. Em cada sessão de prova foram apresentadas as cinco amostras de vinhos de uma mesma instituição.

Análise estatística

Para avaliar a influência dos factores, fragmento e vinho, os resultados obtidos foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA), através de dois factores discriminantes, para um nível de significância de 95%, utilizando o programa *Statgraphics – Statistical graphics system*, *version 5.0* (STSC Inc., Rockville, E.U.A.). A comparação das médias foi realizada com base no ensaio da diferença significativa mínima (LSD).

Na avaliação das correlações entre variáveis, calcularam-se os coeficientes de correlação linear, assim como os respectivos níveis de significância, utilizando o programa *Statgraphics – Statistical graphics system*, *version 5.0* (STSC Inc., Rockville, E.U.A.) e o Excel, versão XP (Microsoft, E.U.A.).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeitos nos parâmetros de cor

Apresentam-se no Quadro I os resultados da análise de variância dos factores, fragmento e vinho, em relação ao índice de polifenóis totais (IPT) e às características cromáticas (L*, a*, b*, C* e h*).

Relativamente ao factor fragmento, não foram registados efeitos estatisticamente significativos, no que se refere aos parâmetros da cor. Este resultado não está em concordância com os resultados apresentados por Clímaco *et al*. (2004) e Clímaco e Rodrigues (2005), cujos estudos apontam para um efeito significativo do factor fragmento.

Contudo, observando os valores da luminosidade (L*), verifica-se que os vinhos VT apresentam um valor médio ligeiramente superior, embora não significativamente diferente, comparativamente com os vinhos estagiados com fragmentos, o que parece sugerir uma ligeira perda de transparência dos vinhos estagiados com fragmentos de madeira de carvalho.

Da análise do Quadro I, constata-se, ainda, que os vinhos VT têm valores médios ligeiramente inferiores no parâmetro representativo dos tons amarelados (b*), resultado este que, embora não seja significativamente diferente, está de acordo com o obtido por Clímaco *et al*. (2004), quando compararam um vinho sem contacto com madeira e vinhos estagiados com fragmentos de madeira de carvalho.

No que se refere ao factor vinho, foram registadas diferenças altamente significativas em todos os parâmetros, destacando-se os vinhos ACC, com valores médios mais elevados nos parâmetros IPT, a* e C*, e mais baixos nos parâmetros L*, b* e h*.

Estes resultados revelam que os vinhos ACC apresentam um teor total de compostos fenólicos superior aos vinhos ESAS e ACBR, indicando ainda que, em termos de aparência cromática, são vinhos menos transparentes, com maior predomínio dos tons avermelhados (a*) e menor predomínio dos tons amarelados (b*), com uma maior saturação e uma menor tonalidade, originada pela conjugação das cores amarelo – vermelho.

De referir, também, que a razão de variação dos valores médios obtidos para os vinhos ACC, nos diversos parâmetros cromáticos, é concordante com os elevados valores de coeficientes de correlação linear encontrados por Negueruela *et al*. (1995) em vinhos tintos, entre os parâmetros a* e C* e entre os parâmetros L*, b* e h*.

QUADRO I

Efeitos do factor fragmento e do factor vinho no índice de polifenóis totais e nas características cromáticas
Effects of the chips and wine factors on colour parameters

Parâmetro	Efeito	Fragmento					Efeito	Vinho		
		VT	VAPF	VAGF	VAGA	VCA		ESAS	ACC	ACBR
IPT	n.s.	52,6	52,2	52,4	52,7	53,2	***	47,0***a***	65,5***b***	45,3***a***
L* (%)	n.s.	61,24	59,03	60,37	58,97	59,51	***	69,21***c***	47,47***a***	62,79***b***
a*	n.s.	38,57	39,84	38,77	39,89	39,88	***	32,04***a***	49,28***c***	36,84***b***
b*	n.s.	6,58	6,95	7,08	7,52	7,26	***	7,11***b***	5,40***a***	8,72***c***
C*	n.s.	39,23	40,50	39,48	40,65	40,59	***	32,83***a***	49,58***c***	37,86***b***
h*	n.s.	10,36	10,32	10,99	11,12	10,77	***	12,55***b***	6,24***a***	13,34***b***

n.s. - efeito não significativo; *** - efeito altamente significativo (α<0,001, P=99,9%); valores médios seguidos da mesma letra, na mesma linha, não são significativamente diferentes (LSD, 5%).

As castas utilizadas pelas três instituições, na elaboração dos respectivos vinhos tintos, podem ter contribuído para os resultados observados nos parâmetros da cor. Com efeito, os resultados obtidos no vinho ACC, no que concerne ao índice de polifenóis totais e ao predomínio dos tons avermelhados, estão relacionados, fundamentalmente, com o facto de uma das castas utilizadas na sua elaboração ter sido a casta tintureira Alicante Bouschet.

Efeitos nos constituintes voláteis

Podem observar-se no Quadro II os efeitos dos dois factores em estudo (fragmento e vinho) nos valores médios dos teores, expressos em mg de padrão interno.dm^{-3}, de ésteres, ácidos, acetoína e álcoois.

A presença de vários ácidos monocarboxílicos, de álcool benzílico e de 2-feniletanol foi referida em madeiras de carvalho e de castanheiro por Caldeira *et al*. (2006) e em fragmentos comerciais de madeira de carvalho por Eiriz (2006). No entanto, neste estudo e no que diz respeito ao factor fragmento, não foi verificada a existência de diferenças significativas entre os vinhos testemunha e os vinhos estagiados com os fragmentos comerciais de madeira de carvalho. Resultados similares foram obtidos por Clímaco *et al*. (2004), ao estudarem a tecnologia de adição de fragmentos a vinhos tintos.

O factor vinho induziu efeitos significativos, muito significativos ou altamente significativos, nos valores médios dos teores de quase todos os compostos, com excepção da acetoína, dos álcoois 2+3-metil-1-butanol e dos dois isómeros do 2,3-butanediol.

No Quadro III apresentam-se os resultados da análise de variância, em relação aos efeitos dos factores fragmento e vinho, nos valores médios dos teores de aldeídos furânicos, fenóis voláteis, aldeídos fenólicos, fenilcetonas e lactonas dos vinhos.

Numa primeira observação desses resultados, constata-se que houve efeito significativo do factor fragmento nos valores médios dos teores em 4-alilsiringol e efeito altamente significativo nos valores médios dos teores de vanilina e de *cis* β-metil-γ-

QUADRO II

Efeitos do factor fragmento e do factor vinho nos valores médios dos teores (mg de padrão interno.dm^{-3}) de ésteres, ácidos, acetoína e álcoois

Effects of the chips and wine factors on the content average values (mg of internal standard.dm^{-3}) of esters, acids, acetoine and alcohols

Composto	Efeito	Fragmento					Efeito	Vinho		
		VT	VAPF	VAGF	VAGA	VCA		ESAS	ACC	ACBR
Ésteres										
acetato de isoamilo	n.s.	0,59	0,66	0,62	0,61	0,58	***	0,83***b***	0,50***a***	0,50***a***
hexanoato de etilo	n.s.	0,19	0,18	0,18	0,18	0,18	***	0,16***a***	0,17***a***	0,21***b***
lactato etilo+desc.	n.s.	45,03	42,14	45,20	45,32	42,84	***	58,02***c***	40,36***b***	33,93***a***
octanoato de etilo	n.s.	0,25	0,25	0,25	0,24	0,25	***	0,21***a***	0,24***b***	0,30***c***
3-OHbutirato etilo	n.s.	0,13	0,12	0,13	0,12	0,12	***	0,09***a***	0,17***c***	0,12***b***
decanoato de etilo	n.s.	0,09	0,09	0,08	0,08	0,09	*	0,07***a***	0,09***b***	0,09***b***
succinato de dietilo	n.s.	4,48	4,63	4,59	4,67	4,62	***	4,48***b***	5,39***c***	3,93***a***
4-OHbutirato etilo	n.s.	1,16	1,15	1,27	1,20	1,19	***	1,41***b***	1,04***a***	1,14***a***
malato de dietilo	n.s.	0,77	0,81	0,80	0,80	0,71	***	0,98***c***	0,61***a***	0,73***b***
Ácidos e acetoína										
ácido acético	n.s.	11,32	14,14	13,45	13,95	12,51	***	17,28***b***	11,00***a***	10,95***a***
ácido isobutanóico	n.s.	0,55	0,54	0,57	0,60	0,56	***	0,53***b***	0,72***c***	0,44***a***
ácido butanóico	n.s.	0,41	0,39	0,42	0,44	0,39	***	0,42***b***	0,30***a***	0,51***c***
ácido isovalérico	n.s.	0,71	0,73	0,78	0,80	0,74	***	0,86***b***	0,79***b***	0,60***a***
ácido hexanóico	n.s.	0,83	0,82	0,85	0,85	0,82	***	0,77***a***	0,77***a***	0,95***b***
ácido octanóico	n.s.	1,13	1,16	1,12	1,11	1,12	***	0,96***a***	1,08***b***	1,34***c***
ácido decanóico	n.s.	0,30	0,30	0,27	0,25	0,27	**	0,24***a***	0,25***a***	0,34***b***
ácido benzóico	n.s.	0,07	0,08	0,09	0,10	0,08	**	0,11***b***	0,05***a***	0,09***b***
acetoína	n.s.	2,05	8,41	3,29	6,14	4,84	n.s.	4,14	6,33	4,38
Álcoois										
1-butanol	n.s.	0,58	0,54	0,59	0,60	0,54	***	0,65***b***	0,39***a***	0,68***b***
2+3-metil-1-butanol	n.s.	173,46	168,37	176,23	179,09	171,10	n.s.	182,72	173,97	164,26
1-hexanol	n.s.	1,48	1,49	1,49	1,53	1,51	***	1,18***a***	1,98***c***	1,34***b***
cis 3-hexenol	n.s.	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	***	0,06***a***	0,15***b***	0,06***a***
2,3-butanediol	n.s.	9,39	8,80	9,83	10,33	9,05	n.s.	8,59	9,65	10,20
DL-2,3-butanediol	n.s.	2,08	1,94	2,17	2,29	2,00	n.s.	2,24	2,07	1,98
álc benzílico+acet.	n.s.	0,60	0,57	0,60	0,59	0,55	***	1,03***c***	0,25***a***	0,46***b***
2-feniletanol	n.s.	48,43	48,75	49,58	50,44	48,49	***	52,34***b***	54,61***b***	40,46***a***

n.s. - efeito não significativo; * - efeito significativo (α<0,05, P=95%); ** - efeito muito significativo (α<0,01, P=99%); *** - efeito altamente significativo (α<0,001, P=99,9%); valores médios seguidos da mesma letra, na mesma linha, não são significativamente diferentes (LSD, 5%). desc.: desconhecido; 3-OHbutirato etilo: 3-hidroxibutirato de etilo; 4-OHbutirato etilo: 4-hidroxibutirato de etilo; álc benzílico+acet.: álcool benzílico+acetamida.

QUADRO III

Efeitos do factor fragmento e do factor vinho nos valores médios dos teores (mg de padrão interno.dm^{-3}) de aldeídos furânicos, fenóis voláteis, aldeídos fenólicos, fenilcetonas e lactonas

Effects of the chips and wine factors on the content average values (mg of internal standard.dm^{-3}) of furanic aldehydes, volatile phenols, phenolic aldehydes, phenylcetones and lactones

Composto	Efeito	Fragmento					Efeito	Vinho		
		VT	VAPF	VAGF	VAGA	VCA		ESAS	ACC	ACBR
Aldeídos furânicos										
furfural	n.s.	0,04	0,06	0,06	0,09	0,09	***	0,09***b***	0,01***a***	0,11***b***
5-metilfurfural	n.s.	0,25	0,25	0,26	0,26	0,23	***	0,33***c***	0,23***b***	0,19***a***
5-hidroximetilfurfural	n.s.	0,03	0,03	0,03	0,05	0,04	***	0,05***b***	0,00$^{\tau}$***a***	0,06***c***
Fenóis voláteis										
4-etilguaiacol+d.oct.diol	n.s.	0,13	0,12	0,09	0,13	0,12	n.s.	0,11	0,10	0,14
eugenol	n.s.	0,64	0,59	0,64	0,63	0,63	***	0,62***b***	0,72***c***	0,53***a***
siringol+3et2fenoxipr.	n.s.	0,19	0,17	0,18	0,16	0,17	***	0,31***c***	0,03***a***	0,18***b***
4-alilsiringol	*	0,12***c***	0,10***ab***	0,10***ab***	0,11***b***	0,09***a***	**	0,12***b***	0,10***a***	0,09***a***
Aldeídos fenólicos										
vanilina	***	0,00$^{\tau}$***a***	0,11***b***	0,19***c***	0,13***b***	0,11***b***	*	0,11***b***	0,08***a***	0,13***b***
Fenilcetonas										
acetovanilona+van. etilo	n.s.	0,21	0,22	0,22	0,23	0,22	***	0,28***c***	0,15***a***	0,23***b***
Lactonas										
γ-butirolactona	n.s.	16,43	15,73	16,75	16,71	15,54	***	23,60***b***	12,17***a***	12,93***a***
cis β-metil-γ-octalactona	***	0,00***a***	0,00$^{\tau}$***a***	0,00$^{\tau}$***a***	0,06***c***	0,05***b***	n.s.	0,02	0,02	0,02

n.s. - efeito não significativo; * - efeito significativo (α<0,05, P=95%); ** - efeito muito significativo (α<0,01, P=99%); *** - efeito altamente significativo (α<0,001, P=99,9%); valores médios seguidos da mesma letra, na mesma linha, não são significativamente diferentes (LSD, 5%); τ - composto não quantificado por CGLAR (teor abaixo do limite de quantificação) mas identificado por CGLAR-EM; d.oct.diol: 3,7-dimetil-1-octeno-3,7-diol; 3et2fenoxipr.: 3-etil-2-feniloxipropionato; van. etilo: vanilato de etilo.

octalactona.

Embora os efeitos do factor fragmento não sejam significativos em relação aos valores médios de aldeídos furânicos, verificou-se que os valores médios de furfural nos vinhos VT são ligeiramente inferiores, comparativamente com os dos outros vinhos. Valores médios ligeiramente superiores foram observados nos vinhos estagiados com fragmentos de madeira de carvalho americano (VAGA e VCA). Este resultado está tendencialmente de acordo com os resultados obtidos por Boidron *et al*. (1988), Chatonnet (1992, 1995) e Clímaco *et al*. (1998), que verificaram que os vinhos tintos, sem contacto com a madeira de carvalho, contêm teores menores em furfural.

Também no caso do 5-hidroximetilfurfural foi observado, que os valores médios foram ligeiramente superiores nos vinhos estagiados com fragmentos de madeira de carvalho americano (VAGA e VCA), apesar das diferenças encontradas não serem significativas.

Os valores médios de 4-alilsiringol evidenciam que os vinhos VT são significativamente mais ricos neste fenol volátil, distinguindo-se os vinhos VCA por apresentarem valores médios inferiores. Nos vinhos estagiados com fragmentos, verifica-se que os vinhos VAGA apresentam valores médios significativamente superiores. De assinalar que os vinhos tintos têm, naturalmente, uma constituição rica em fenóis voláteis, como já foi constatado por Boidron *et al*. (1988), Chatonnet (1992, 1995) e Clímaco *et al*. (1998).

Quanto aos aldeídos fenólicos, foi identificada vanilina nos vinhos VT, por CGLAR-EM, mas não foi quantificável por CGLAR. De referir que também Boidron *et al*. (1988), Clímaco *et al*. (2004) e Clímaco e Rodrigues (2005) detectaram a vanilina em vinhos tintos, sem envelhecimento em madeira de carvalho. Com base nos valores médios deste composto, podem separar-se os vinhos estagiados com os quatro tipos de fragmentos de madeira de carvalho, em dois grupos distintos: um, constituído pelos vinhos VAGF, com valores médios significativamente mais elevados e outro, constituído pelos vinhos VAPF, VAGA e VCA, os quais apresentam valores médios significativamente mais baixos. Num estudo sobre os constituintes voláteis destes fragmentos comerciais de madeira de carvalho, Eiriz (2006) verificou que os fragmentos AGF apresentam teores mais elevados em vanilina do que os fragmentos AGA. Este facto deve estar na origem dos valores médios mais elevados em vanilina encontrados nos vinhos VAGF.

A análise de variância dos teores do isómero *cis* da β-metil-γ-octalactona evidenciou que os vinhos estagiados com fragmentos de madeira de carvalho americano (*Quercus alba*) foram os mais ricos nesta lactona, em concordância com os resultados divulgados por outros autores (Bertrand *et al*., 1997; Masson *et al*., 1997; Clímaco *et al*., 2004; Clímaco e Rodrigues, 2005; Clímaco *et al*., 2005). No estudo anteriormente referido, Eiriz (2006) constatou que os teores desta lactona nos fragmentos de madeira de carvalho francês e americano com a mesma forma, AGF e AGA, estão em concordância com os obtidos

nos vinhos, indicando que os teores em *cis* β-metil-γ-octalactona, em madeiras de carvalho de espécies botânicas diferentes, se reflectem nos teores determinados nos respectivos vinhos. Deve salientar-se que entre os vinhos estagiados com fragmentos de madeira de carvalho americano, VAGA e VCA, se verificou que os vinhos VAGA apresentam valores médios de *cis* β-metil-γ-octalactona superiores, sugerindo que os fragmentos em forma de aparas grandes permitem uma maior extracção deste composto, relativamente ao formato em cubos. Esta constatação está certamente associada à relação entre a superfície de contacto da madeira e o volume de vinho, a qual é maior nos fragmentos VAGA. A referida lactona não existe nos vinhos VT como seria expectável, por ser um constituinte da madeira de carvalho.

No que se refere ao efeito do factor vinho, observou-se nas cinco famílias químicas constantes do Quadro III, um efeito significativo nos valores médios da maioria dos compostos. A influência das características do vinho, na extracção de compostos voláteis a partir da madeira, foi igualmente constatada por Garde-Cerdán *et al*. (2004) e Ortega-Heras *et al*. (2004). De acordo com os resultados obtidos por estes autores, em vinhos envelhecidos em barricas de madeira de carvalho americano, a capacidade de um vinho, para extrair e acumular compostos voláteis a partir da madeira, depende também da casta utilizada. Este facto está certamente relacionado com o efeito significativo do factor vinho, observado neste trabalho.

Efeitos na análise sensorial

Os resultados da análise de variância dos dois factores (fragmento e vinho), apresentados no Quadro IV, indicam que o factor fragmento não influenciou de forma significativa a generalidade dos parâmetros, exceptuando os descritores aroma a "frutado" e a "madeira".

Relativamente ao aroma a "frutado", verifica-se que este é significativamente mais intenso nos vinhos VT do que nos vinhos estagiados com os fragmentos de madeira de carvalho, corroborando os resultados observados por Clímaco *et al*. (2005), ao estudarem os efeitos de tecnologias de utilização de madeiras no envelhecimento de vinhos tintos, em comparação com os mesmos vinhos sem contacto com madeira de carvalho.

A característica aroma a "madeira" apresentou, também, diferenças significativas nas modalidades consideradas, sobressaindo os vinhos VAGF, VAGA e VCA com notações mais elevadas neste descritor. Todavia, seria de esperar que os vinhos VAGA e VCA apresentassem valores médios mais elevados do que os vinhos VAGF, atendendo ao facto de que a presença de *cis* β-metil-γ-octalactona é considerada como directamente correlacionável com o aroma característico a "madeira" (Dubois e Dekimpe, 1982; Boidron *et al*., 1988; Singleton, 1995; Sauvageot e Feuillat, 1999; Garde-Cerdán *et al*., 2002; Clímaco *et al*., 2004; Clímaco e Rodrigues, 2005; Clímaco *et al*., 2005). A diferenciação ocorrida neste descritor, nos vinhos VAGF, pode atribuir-se a uma maior contribuição de outro composto volátil, ou a sinergias entre compostos voláteis. O facto dos vinhos VAGF apresentarem valores médios superiores em vanilina (*vide* Quadro III), pode sugerir a importância da contribuição deste aldeído fenólico para o descritor aroma a "madeira". Verifica-se aliás, na Fig. 2, a existência de uma correlação significativa entre este descritor e os teores (mg de padrão interno.dm^{-3}) de

QUADRO IV

Efeitos do factor fragmento e do factor vinho nos parâmetros sensoriais
Effects of the chips and wine factors on the sensorial parameters

Descritor	Efeito	Fragmento					Efeito	Vinho		
		VT	VAPF	VAGF	VAGA	VCA		ESAS	ACC	ACBR
Visual (0-5)										
intensidade de cor	n.s.	3,43	3,47	3,43	3,53	3,51	***	2,88***a***	4,24***c***	3,30***b***
evolução de cor	n.s.	2,22	2,18	2,18	2,12	2,16	***	2,32***b***	1,56***a***	2,64***c***
Aroma (0-5)										
frutado	**	1,64***b***	1,01***a***	0,73***a***	1,01***a***	0,75***a***	n.s.	0,87	1,10	1,11
frutos secos	n.s.	0,75	0,83	0,93	1,07	0,81	***	0,83***b***	0,54***a***	1,26***c***
especiarias	n.s.	0,18	0,21	0,26	0,30	0,22	*	0,28***b***	0,09***a***	0,34***b***
madeira	**	0,31***a***	0,56***ab***	1,45***c***	1,01***bc***	1,00***bc***	n.s.	0,85	0,63	1,13
fumo/queimado	n.s.	0,48	0,71	0,93	0,66	0,56	n.s.	0,77	0,54	0,70
herbáceo	n.s.	0,42	0,31	0,44	0,15	0,26	n.s.	0,52	0,26	0,16
Sabor (0-5)										
acidez	n.s.	2,20	2,21	2,22	2,19	2,26	***	2,35***b***	1,90***a***	2,40***b***
adstringência	n.s.	2,73	2,86	2,83	2,83	2,77	***	2,21***a***	3,36***c***	2,84***b***
corpo	n.s.	2,90	2,92	2,98	3,01	3,00	***	2,77***a***	3,24***b***	2,88***a***
Qualidade global (0-20)	n.s.	11,90	12,15	11,68	12,50	12,26	n.s.	11,84	11,89	12,56

n.s. - efeito não significativo; * - efeito significativo (α<0,05, P=95%); ** - efeito muito significativo (α<0,01, P=99%); *** - efeito altamente significativo (α<0,001, P=99,9%); valores médios seguidos da mesma letra, na mesma linha, não são significativamente diferentes (LSD, 5%).

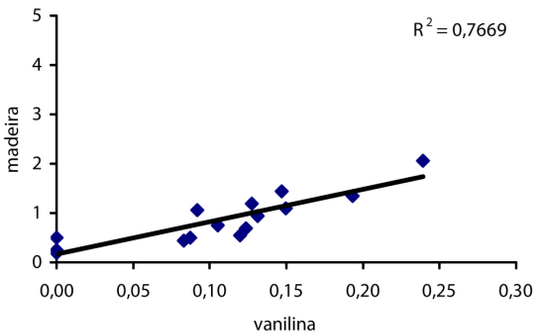


Figura 2 - Relação entre os teores de vanilina, expressos em mg de padrão interno.dm^{-3}, e a notação do descritor aroma a "madeira" nos vinhos

Relationship between the vanillin content, expressed in mg of internal standard.dm^{-3}, and the notation on "wood" aroma descriptor in wines

vanilina nos vinhos das três instituições.
Deve referir-se ainda que, comparativamente com os vinhos VT, os vinhos VAPF, VAGF, VAGA e VCA apresentam valores médios ligeiramente mais elevados no que se refere aos descritores, frutos secos, especiarias e fumo/queimado, bem como às características adstringência e corpo.

No que diz respeito ao factor vinho, verificou-se que este se repercutiu de forma significativa na intensidade e na evolução de cor, tendo sido atribuída ao vinho ACC, respectivamente, a maior e menor notação. Este perfil sensorial dos vinhos ACC é coerente com os resultados analíticos da cor obtidos, quanto ao índice de polifenóis totais e às características cromáticas (*vide* Quadro I), encontrando-se sustentado por correlações muito significativas entre os parâmetros em questão, como se pode observar no Quadro V.

Estas correlações são positivas para a intensidade de cor no respeitante a IPT e a*, e negativas com a evolução de cor, L* e b*. Importa também salientar a existência de correlações positivas entre a evolução de cor, L* e b* e negativas entre a evolução de cor, IPT e a*.

Nos descritores do aroma, o factor vinho apresentou um efeito significativo em relação ao aroma a frutos secos e a especiarias, tendo os vinhos ACC notações inferiores, em ambos os casos. Nos parâmetros de sabor, os três vinhos são significativamente diferentes, destacando-se os vinhos ACC, por apresentarem menor acidez, maior adstringência e mais corpo.

Em termos de qualidade global, nenhum dos factores estudados, fragmento e vinho, teve um efeito significativo na discriminação entre os vinhos, embora se possa inferir enologicamente, que os vinhos VAGA e os vinhos ACBR foram ligeiramente melhor notados.

CONCLUSÕES

A utilização de fragmentos comerciais de madeira de carvalho, com características diferentes, no estágio de vinhos tintos de três instituições, permitiu verificar que estes se diferenciaram, fundamentalmente pelo factor vinho, tendo o tipo de fragmento incidido na diferenciação de um número restrito de parâmetros analíticos (4-alilsiringol, vanilina e *cis* â-metil-ã-octalactona) e sensoriais (aroma a "frutado" e a "madeira"). Este resultado sugere que, o tipo de vinho seleccionado condiciona a influência das características dos fragmentos, durante o estágio.

Os resultados confirmaram, também, que a *cis* â-metil-ã-octalactona constitui um composto que pode contribuir para a discriminação de vinhos estagiados com fragmentos de formas e de espécies botânicas diferentes, não sendo essa discriminação influenciada pelo factor vinho.

QUADRO V

Coeficientes de correlação linear entre os parâmetros analíticos e sensoriais da cor

Coefficients of lineal correlation between analytical and sensorial parameters of colour

	Intensidade de cor	Evolução de cor	IPT	L*	a*	b*
Intensidade de cor	1,00 *(.0000)*					
Evolução de cor	-0,83 *(.0001)*	1,00 *(.0000)*				
IPT	0,92 *(.0000)*	-0,97 *(.0000)*	1,00 *(.0000)*			
L*	-0,99 *(.0000)*	0,83 *(.0001)*	-0,91 *(.0000)*	1,00 *(.0000)*		
a*	0,99 *(.0000)*	-0,83 *(.0001)*	0,92 *(.0000)*	-1,00 *(.0000)*	1,00 *(.0000)*	
b*	-0,65 *(.0087)*	0,93 *(.0000)*	-0,86 *(.0000)*	0,66 *(.0079)*	-0,67 *(.0064)*	1,00 *(.0000)*

Coefiviente de correlação (nível de significância) com base nas 15 amostras de vinho.

Na análise sensorial, os resultados obtidos no descritor aroma a "madeira" sugerem que, além da contribuição da *cis* â-metil-ã-octalactona, existiram sinergias com outros compostos voláteis, nomeadamente, a vanilina.

A utilização de fragmentos comerciais de madeira de carvalho no estágio de vinhos tintos produz vinhos com características de envelhecimento em madeira de carvalho.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o financiamento da Medida 8, Acção 8.1 do Programa AGRO (Projecto nº 90 – Efeitos das tecnologias de utilização de madeiras no envelhecimento de vinhos tintos).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Afonso V.L.G., 2002. Sensory descriptive analysis between white wines fermented with oak chips and in barrels. *J. Food Sci.*, **67** (6), 2415–2419.

Afonso V.L.G., 2003. Sensory descriptive analysis of red wines undergoing malolactic fermentation with oak chips. *J. Food Sci.*, **68** (3), 1075-1079.

Arapitsas P., Antonopoulos A., Stefanou E., Dourtoglou V.G., 2004. Artificial aging of wines using oak chips. *Food Chemistry*, **86**, 563–570.

Bakker J., Bridle P., Timberlake C.F., 1986. Tristimulus measurements (CIELab 76) of port wine colour. *Vitis*, **25**, 67-78.

Bertrand A., Barbe J.-C., Gazeau O., 1997. Aromatisation de vins par différents produits élaborés à partir du bois de chêne. *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, **3**, 37–47.

Blateyron L., Verdier B., 2005. Copeaux. Utilisation en vinification et en élevage. *La Journée Vinicole*, **21416**, 10–11.

Boidron J.N., Chatonnet P., Pons M., 1988. Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins. *Conn. Vigne Vin*, **22** (4), 275–294.

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

Chatonnet P., 1992. Les composés aromatiques du bois de chêne cédés aux vins. *Vigne et Vin Publications Internationales*, Martillac, 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*. 268 p. Thèse doctorat, Université de Bordeaux II, Institut d'œnologie.

Clímaco M.C., 1987. *Efeitos do envelhecimento na composição aromática e na qualidade de vinhos tinto*s. 147 p. Instituto Nacional de Investigação Agrária – Estação Vitivinícola Nacional, Dois Portos.

Clímaco M.C., Avelar M.L., Eiriz N., Caldeira I., Rodrigues J., Miguel V., Sardinha J., 2004. Fragmentos de madeira de carvalho *versus* quartolas no envelhecimento de vinhos tintos. *In*: *Actas do 6º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*, **2**, 148–155.

Clímaco M.C., Belchior A.P., Belchior R.M., 1990. A utilização de aparas de madeira no envelhecimento de vinhos tintos. *Ciência Téc. Vitiv*., **9** (1-2), 53–61.

Clímaco M.C., Eiriz N., Avelar M.L., 2005. Avaliação à escala industrial do envelhecimento de vinhos tintos em quartolas e com adição de fragmentos de madeira de carvalho. *Enovitis*, **2**, 28–31.

Clímaco M.C., Miguel M., Ribeiro-Corrêa P., Botelho G., 2001. A problemática do estágio de vinhos tintos com aparas de madeira de carvalho. *In*: *Actas do 5º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*, **2**, 119–125.

Clímaco M.C., Rodrigues J., 2005. Quartolas e fragmentos de madeira de carvalho no envelhecimento de vinhos tintos. *Vida Rural*, **1704**, 40–41.

Clímaco M.C., Tralhão G., Figueiredo M., Ribeiro-Corrêa P., 1998. La vinification des vins rouges avec copeaux de chêne. *Enologia*, **31/32**, 31–34.

Cocito C., Gaetano G., Delfini C., 1995. Rapid extraction of aroma compounds in must and wine by means of ultrasound. *Food Chemistry*, **52**, 311-320.

Dubois P., Dekimpe J., 1982. Constituants volatils odorants des vins de Bourgogne élevés en fûts de chêne neufs. *R. F. Oenol.*, **88**, 51–53.

Eiriz N.L.S., 2006. *Fragmentos de madeira de carvalho no envelhecimento de vinhos tintos*. 120 p. Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

Garde-Cerdán T., Torrea Goñi D., Ancín Azpilicueta C., 2002. Changes in the concentration of volatile oak compounds and esters in red wine stored for 18 months in re-used French oak barrels. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **8**, 140–145.

Garde-Cerdán T., Torrea Goñi D., Ancín Azpilicueta C., 2004. Accumulation of volatile compounds during ageing of two red wines with different composition. *J. Food Engineering*, **65**, 349–356.

Giménez Martínez R., Serrana H.L.G., Villalon Mir M., Granados J.Q., Martínez M.C.L., 1996. Influence of wood heat treatment, temperature and maceration time on vanillin, syringaldehyde, and gallic acid contents in oak wood and wine spirit mixtures. *Am. J. Enol. Vitic*., **47** (4), 441–446.

Masson G., Guichard E., Fournier N., Puech J.-L., 1997. Teneurs en stéréo-isomères de la β-méthyl-γ-octalactone des bois de chêne européens et américains. Application aux vins et aux eaux-de-vie. *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, **3**, 1–8.

Monedero L., Olalla M., Villalón M., López-Garcia H., López M.C., 2000. Standardisation of the chromatic characteristics of *sobretablas* wine macerates obtained by an accelerated ageing technique using heating and oak shavings. *Food Chemistry*, **69**, 47–54.

Negueruela A.I., Echávarri J.F., Pérez M.M., 1995. A study of correlation between enological colorimetric indexes and CIE colorimetric parameters in red wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, **46** (3), 353–356.

Ortega-Heras M., González-Huerta C., Herrera P., González-Sanjosé M.L., 2004. Changes in wine volatile compounds of varietal wines during ageing in wood barrels. *Analytica Chimica Acta*, **513**, 341–350.

Pérez-Coello M.S., González-Viñas M.A., García-Romero E., Cabezudo M.D., Sanz J., 2000a. Chemical and sensory changes in white wines fermented in the presence of oak chips. *Int. J. Food Sci. Techn.*, **35**, 23–32.

Pérez-Coello M.S., Sánchez M.A., García E., González-Viñas M.A., Sanz J., Cabezudo M.D., 2000b. Fermentation of white wines in the presence of wood chips of American and French oak. *J. Agric. Food Chem*., **48**, 885–889.

Ribeiro M., 1993. Colorimétrie CIELab appliquée au vin de Porto. *Feuillet Vert O.I.V.*, **934**, 1-14.

Ribeiro-Corrêa P., 1996. *Influência de tecnologias de acabamento no aroma de vinhos brancos*. 200 p. Tese de Mestrado, Universidade Técnica de Lisboa - Universidade do Porto.

Ribéreau-Gayon J., Peynaud E., Ribéreau-Gayon P., Sudraud P., 1976. *Traité d'Œnologie. Sciences et techniques du vin. Tome 3.* 719 p. Dunod (Ed.), Paris.

Ribéreau-Gayon P., 1970. Le dosage des composés phénoliques totaux dans les vins rouges. *Chim. Anal*., **52**, 627-631.

Sanza M.D.A., Domínguez I.N., Cárcel L.M.C., Gracia L.N., 2004a. Analysis for low molecular weight phenolic compounds in a red wine aged in oak chips. *Analytica Chimica Acta*, **513**, 229–237.

Sanza M.D.A., Domínguez I.N., Merino S.G., 2004b. Influence of different aging systems and oak woods on aged wine color and anthocyanin composition. *Eur. Food Res. Technol.*, **219**, 124–132.

Sauvageot F., Feuillat F., 1999. The influence of oak wood (*Quercus robur* L., *Q. petraea* Liebl.) on the flavor of burgundy Pinot noir. An examination of variation among individual trees. *Am. J. Enol. Vitic*., **50** (4), 447–455.

Singleton V.L., Draper D.E., 1961. Wood chips and wine treatment; The nature of aqueous alcohol extracts. *Am. J. Enol. Vitic.*, **12**, 152–158.

Singleton V.L., Sullivan A.R., Kramer C., 1971. An analysis of wine to indicate aging in wood or treatment with wood chips or tannic acid. *Am. J. Enol. Vitic*., **22** (3), 161–166.

Singleton V.L., 1995. Maturation of wines and spirits: comparisons, facts, and hypotheses. *Am. J. Enol. Vitic*., **46** (1), 98–115.

Tat L., Battistutta F., Comuzzo P., Zironi R., 2004. Role of different oak wood chips in releasing non-volatile compounds in model solution. *Bulletin de l'O.I.V.*, **877-878**, 276-299.

Tat L., Battistutta F., Zironi R., 2001a. Role of different oak wood chips in releasing non-volatile phenolic compounds into model solutions. *ASEV 52nd Annual Meeting*, San Diego, California, 47.

Tat L., Battistutta F., Zironi R., 2001b. Role of different oak wood chips in releasing volatile compounds into solutions simulating wine. *ASEV 52nd Annual Meeting*, San Diego, California, 48.

Wilker K.L., Gallander J.F., 1988. Comparison of Seyval blanc wine aged in barrels and stainless steel tanks with oak chips. *Am. J. Enol. Vitic*., **39** (1), 38–43.

Zimman A., Joslin W.S., Lyon M.L., Meier J., Waterhouse A.L., 2002. Maceration variables affecting phenolic composition in commercial-scale Cabernet Sauvignon winemaking trials. *Am. J. Enol. Vitic.*, **53** (2), 93–98.