

Teores em Taninos Elágicos e Compostos Voláteis Presentes na Madeira de Carvalho da Espécie *Quercus pyrenaica* Willd. Utilizada na Indústria de Tanoaria

António Manuel Jordão

Professor Adjunto

Instituto Politécnico de Viseu. Escola Superior Agrária. Departamento das Indústrias Agro-Alimentares, Quinta da Alagoa – Estrada de Nelas, 3500-606 VISEU

Sumário. Com o objectivo de aprofundar o conhecimento sobre o potencial da madeira de carvalho pertencente à espécie *Quercus pyrenaica* Willd. (proveniente da região do Gerês, Portugal), com vista ao fabrico de barricas utilizadas na conservação dos vinhos, procedeu-se à quantificação dos teores em taninos elágicos (vescalagina, castalagina, roburina D, roburina E e grandinina), ácido elágico e em alguns compostos voláteis (furfural, 5-hidroximetilfurfural, cicloteno, furaneol, *cis* e *trans* β -metil- γ -octalactona, guaiacol, metil-guaiacol, eugenol, isoeugenol, vanilina e siringaldeído) presentes.

Os valores dos compostos estudados para a espécie *Quercus pyrenaica* Willd., foram comparados com os valores quantificados para os mesmos compostos nas duas espécies de madeira de carvalho mais utilizadas na indústria de tanoaria em Portugal, o *Quercus alba* L. e o *Quercus petraea* Liebl., oriundas dos Estados Unidos da América e da França, respectivamente. Os resultados obtidos, permitiram constatar a existência de valores similares em taninos elágicos entre as espécies *Quercus pyrenaica* Willd. e *Quercus petraea* Liebl., tendo ambas as espécies apresentado valores mais elevados destes compostos relativamente à espécie *Quercus alba* L.. No que diz respeito aos teores em compostos voláteis quantificados, as espécies *Quercus alba* L. e *Quercus petraea* Liebl. evidenciaram valores significativamente mais elevados destes compostos comparativamente aos valores quantificados na espécie *Quercus pyrenaica* Willd.

Palavras-chave: *Quercus pyrenaica*; *Quercus alba*; *Quercus petraea*; compostos voláteis; taninos elágicos

Ellagitannins and Volatile Compounds Content from *Quercus pyrenaica* Willd. Oak Wood Species Used in Cooperage Industry

Abstract. The purpose of this paper is to deepen knowledge of the potential of *Quercus pyrenaica* Willd. wood (found in the Gerês region, Portugal), with the aim of producing casks to wine ageing. The contents of ellagitannin (vescalagin, castalagin, roburin D, roburin E and grandinin), ellagic acid and some volatile compounds (furfural, hydroxymethyl-5-furfural, furaneol, *cis* and *trans* β -methyl- γ -octalactones, guaiacol, methyl-guaiacol, eugenol, isoeugenol, vanillin and syringaldehyde) were measured.

The values of the compounds studied for *Quercus pyrenaica* Willd., were compared to values found for the same compounds in the two oak species most widely used in cooperage, *Quercus*

alba L. and *Quercus petraea* Liebl., found in the United States of America and France, respectively. Similar amounts of ellagitannins were found between *Quercus pyrenaica* Willd. and *Quercus petraea* Liebl.. Both species were found to have higher levels of ellagitannins than *Quercus alba* L.. As for the contents of volatile compounds, *Quercus alba* L. and *Quercus petraea* Liebl. were found to have significantly higher levels of these compounds compared to those found in *Quercus pyrenaica* Willd.

Key words: *Quercus pyrenaica*; *Quercus alba*; *Quercus petraea*; volatile compounds; ellagitannins

Teneurs en Ellagitanins et Composés Volatils Présentés dans le Bois de Chêne de l'Espèce *Quercus pyrenaica* Willd. utilisé dans la Tonnellerie

Résumé. Ayant pour but l'approfondissement des connaissances sur le potentiel du bois de chêne appartenant à l'espèce *Quercus pyrenaica* Willd. (provenant de la région du Gerês, Portugal) utilisé dans la fabrication de barriques pour conserver les vins, une étude a été menée sur la quantification des teneurs des ellagitanins (vescalagine, castalagine, roburine D, roburine E et grandinine), acide ellagique et de certains composés volatils (furfural, 5-hidroxi-méthylfurfural, cyclohexène, furanéol, *cis* e *trans* β -méthyl- γ -octalactone, guaiacol, méthyl-guaiacol, eugénol, isoeugénol, vaniline et siringaldeide) présents.

Les valeurs des composés analysés pour l'espèce *Quercus pyrenaica* Willd. ont été comparées aux valeurs quantifiées pour les mêmes composés dans les deux espèces de bois de chêne plus utilisées dans l'industrie de la tonnellerie, le *Quercus alba* L. et le *Quercus petraea* Liebl., en provenance des États-Unis et de la France, respectivement. Les résultats obtenus ont permis de constater l'existence de valeurs semblables de ellagitanins entre les espèces *Quercus pyrenaica* Willd. et *Quercus petraea* Liebl., les deux espèces ayant présenté des valeurs plus élevées que l'espèce *Quercus alba* L.. En ce qui concerne les teneurs de composés volatils, les espèces *Quercus alba* L. et *Quercus petraea* Liebl. ont mis en exergue des valeurs bien plus élevées en termes de ces composés en comparaison avec les valeurs quantifiées de l'espèce *Quercus pyrenaica* Willd.

Mots clés: *Quercus pyrenaica*; *Quercus alba*; *Quercus petraea*; composés volatils; ellagitanins

Introdução

Ao longo dos tempos, foram várias as madeiras utilizadas no fabrico de barris e tonéis (madeiras de castanheiro, de pinho, de eucalipto e de acácia). Porém, nas últimas décadas é a madeira de carvalho (*Quercus* sp.), aquela que apresenta um uso mais generalizado no fabrico de barricas para a elaboração e/ou conservação dos vinhos, devido à reconhecida influência positiva desta madeira na qualidade dos vinhos (DUBOIS, 1989; MOUTOUNET *et al.*, 1999; JORDÃO, 2005a).

A generalidade das diferentes espécies de carvalho existentes, encontram-se especialmente no hemisfério norte, sendo que na América

do Norte, é a espécie *Q. alba*, a espécie que apresenta um maior interesse para a indústria de tanoaria. Na Europa, é em França e ainda em algumas regiões do leste europeu (especialmente na região do Cáucaso) que se encontram as áreas mais importantes de floresta de carvalho, sendo as espécies, *Q. sessiliflora*, *Q. robur* e *Q. petraea*, as que ocupam uma maior área florestal e que apresentam uma maior utilização na indústria de tanoaria (CHATONNET *et al.*, 1997; MOSEDALE *et al.*, 1999).

Em Portugal, o carvalho representa cerca de 4% do total da área florestal nacional (DGF, 2001), encontrando-se os povoamentos praticamente limitados a algumas zonas da Beira Interior, de Trás-os-Montes e ainda do Gerês. Em termos

das espécies existentes em Portugal com interesse para a tanoaria, (PAIVA, 2001), podemos encontrar 4 espécies: *Quercus robur* L. (carvalho roble ou alvarinho), *Quercus pyrenaica* Willd. (carvalho negral ou pardo), *Quercus faginea* Lam. Subespécie *faginea* (carvalho pedamarro) e *Quercus faginea* Lam. Subespécie *broteroi* (carvalho cerquinho). Porém dentro destas espécies existentes na floresta Portuguesa, só o *Q. pyrenaica* Willd é geralmente utilizado (embora em pequena escala), na indústria de tanoaria em Portugal.

A composição química das diferentes madeiras de carvalho utilizadas na tanoaria, apresenta uma enorme variabilidade. Esta variabilidade, afecta de forma marcante os teores dos compostos extraíveis, sendo tal facto, um dos principais factores a ter em consideração na previsão dos efeitos resultantes do contacto dos vinhos com a madeira, ao nível das características físico-químicas e sensoriais. Assim, dos vários estudos efectuados sobre esta temática, considera-se: a espécie botânica (MASSON *et al.*, 1995; VIVAS *et al.*, 1996; FEUILLAT *et al.*, 1997; CANAS *et al.*, 2000a), a origem geográfica (FENGEL e WEGNER, 1989; CANAS *et al.*, 2000a; DOUSSOT *et al.*, 2000; JORDÃO *et al.*, 2005b), a diferença entre árvores da mesma floresta (SCALBERT *et al.*, 1986; MOSEDALE *et al.*, 1996a), a idade da árvore (PENG *et al.*, 1991), os aspectos relacionados com as diferenças histológicas do lenho (MOSEDALE e FORD, 1996b) e ainda as operações efectuadas durante o fabrico das barricas, nomeadamente a secagem e a queima da madeira (VIVAS e GLORIES, 1996; CHATONNET *et al.*, 1999; PÉREZ-COELLO *et al.*, 1999; CADAHÍA *et al.*, 2001; JORDÃO *et al.*, 2005a; 2006), como sendo os

principais factores que determinam a variabilidade da composição química da madeira de carvalho, nomeadamente ao nível dos compostos extraíveis (especialmente nos teores em taninos elágicos e de alguns compostos voláteis).

No que diz respeito, ao conteúdo em taninos elágicos presentes nas diversas espécies de madeira de carvalho com utilização na indústria de tanoaria, os resultados obtidos, apontam para a existência de uma elevada variação dos teores destes compostos entre as espécies existentes nos povoamentos florestais europeus (*Quercus robur* e *petraea*) e a espécie proveniente dos Estados Unidos (*Quercus alba*). Esta última espécie, apresenta no geral valores mais baixos de taninos elágicos (MASSON *et al.*, 1995; VIVAS *et al.*, 1996; FEUILLAT *et al.*, 1997; CANAS *et al.*, 2000a; CHATONNET e DUBOURDIEU, 1998).

No caso dos compostos extraíveis presentes na madeira de carvalho, com forte impacto no aroma dos vinhos (β -metil- γ -octalactona, eugenol, vanilina, entre outros), vários estudos apontam para que a madeira de carvalho da espécie *Q. alba* apresente, em média, valores mais elevados destes compostos relativamente aos valores encontrados nas espécies existentes na Europa, especialmente aquelas que se encontram presentes nas florestas francesas (GUYMON e CROWELL, 1972; MULLER *et al.*, 1973; MARCO *et al.*, 1994; FERNÁNDEZ DE SIMÓN *et al.*, 1998; JORDÃO *et al.*, 2005b).

No que diz respeito às espécies de carvalho existentes em Portugal com aproveitamento na indústria de tanoaria, poucos estudos têm sido realizados até ao momento. Os poucos trabalhos efectuados, tem-se limitado à quantificação de um número reduzido de com-

postos (vanilina, 5-hidroximetilfurfural, furfural, metil-5-furfural e ácido elágico) e ainda a uma análise das características anatómicas das madeiras, nomeadamente no caso do *Quercus pyrenaica* Willd. (CARVALHO, 1998; CANAS *et al.*, 2000a; b).

Assim, com o objectivo de aprofundar o conhecimento sobre a composição físico-química da madeira de carvalho pertencente à espécie *Quercus pyrenaica* Willd. e, ainda, efectuar uma análise comparativa dos valores obtidos com outras espécies de carvalho utilizadas na indústria de tanoaria provenientes de outros países (*Quercus alba* e *Quercus petraea*), efectuou-se uma avaliação dos teores em taninos elágicos e de alguns compostos voláteis com forte impacto nas características sensoriais dos vinhos conservados em barricas de madeira de carvalho. Com este estudo, pretende-se pois, no geral, contribuir para uma melhor avaliação das potencialidades desta espécie de carvalho presente nos povoamentos florestais nacionais, ao nível da sua aptidão para o fabrico de barricas utilizadas na conservação dos vinhos.

Material e métodos

Material

Neste estudo, utilizaram-se amostras de madeira de carvalho (fornecidas pela empresa Tanoaria J. M. Gonçalves Lda., Palaçoulo, Portugal) de 3 espécies: *Quercus pyrenaica* Willd. (proveniente da região do Gerês, Portugal), *Quercus petraea* Liebl. (proveniente da região de Allier, França) e *Quercus alba* L. (proveniente do estado do Missouri, Estados Unidos da América). Todas as amostras, foram obtidas a partir de

árvores com uma idade compreendida entre os 75 e os 120 anos. Para cada espécie estudada, utilizaram-se amostras provenientes de trinta árvores diferentes. Toda a madeira, foi submetida a uma secagem ao ar livre durante cerca de 24 meses, apresentando esta no final um nível de humidade de cerca de 14%. Após as operações usuais de preparação da madeira para o fabrico das barricas (obtenção das pranchas, secagem e formação das aduelas), as amostras foram trituradas, tendo-se obtido aparas com dimensões inferiores a 2 mm. Após a homogeneização das diferentes amostras de aparas, estas foram armazenadas numa atmosfera seca até à realização das análises.

Metodologias

Extracção de alguns taninos elágicos e compostos voláteis

Com o objectivo de proceder à extracção dos taninos elágicos (vescalagina, castalagina, roburina D e E e ainda da grandinina) e do ácido elágico presentes nas amostras das diferentes espécies de madeira de carvalho estudadas, utilizou-se a metodologia estabelecida por VIRIOT *et al.*, (1994). Assim, amostras de 100 mg de aparas de madeira foram submetidas a um processo de extracção, à temperatura ambiente, através da utilização de 5 ml, de água/acetona (3:7, v:v) sob agitação contínua durante 160 minutos. Após a extracção, retirou-se 2 ml do extracto de água/acetona obtido, tendo este sido posteriormente filtrado recorrendo-se a uma membrana de filtração Millipore (poros com diâmetro de 0,45 µm). O extracto filtrado, foi em seguida concentrado sob corrente de azoto e

posteriormente diluído com água destilada até se obter um volume total de 3 ml. No caso do ácido elágico, este foi directamente quantificado a partir do extracto filtrado.

A extracção de alguns dos compostos voláteis presentes na madeira de carvalho, baseou-se no método descrito por CHATONNET e BOIDRON (1988). Assim, para a extracção dos compostos furânicos, procedeu-se à extracção sucessiva com 20, 10 e 5 ml de diclorometano, enquanto que, para a extracção dos compostos do grupo dos fenóis voláteis, se efectuou uma extracção sucessiva com 10 e 4 ml de uma solução de diclorometano-pentano (50:50, v:v). A água contida nas fases orgânicas obtidas, foi removida através da adição de sulfato de sódio.

Análise cromatográfica de alguns taninos elágicos e compostos voláteis

Com o objectivo de proceder à análise qualitativa/quantitativa dos vários taninos elágicos e do ácido elágico, presentes nas diferentes amostras de madeira estudadas, recorreu-se à cromatografia líquida de alta pressão (HPLC).

O equipamento de HPLC utilizado foi um sistema Konik 500B (Konik Instruments, Espanha) equipado com uma válvula Rheodyne 7161-LC. A detecção dos compostos foi efectuada com um detector Konik UV-Vis (modelo 206 PHD) associado a um sistema Konikrom de tratamento dos dados. Para os taninos elágicos, foi utilizado um comprimento de onda de 280 nm, enquanto que para o ácido elágico a detecção foi efectuada a 370 nm. A coluna cromatográfica utilizada, foi uma C₁₈ LiChrospher® 100 (Merck,

Darmsdadt) de fase reversa. O volume de injeção das amostras foi de 10 µL, tendo para cada amostra, a injeção sido efectuada em duplicado.

As condições cromatográficas utilizadas, foram as descritas na metodologia apresentada por VIRIOT *et al.* (1994), tendo sido utilizados dois solventes: uma mistura de água/ácido fosfórico (990:1, v:v) e ainda metanol puro. Para a análise dos taninos elágicos, as condições de análise basearam-se numa variação linear do solvente composto por metanol puro de 0 até 10%, durante 30 minutos. No caso do ácido elágico, foram utilizados os mesmos solventes utilizados para a análise dos taninos elágicos, tendo no entanto, as condições de análise cromatográfica sido baseadas, numa variação linear do solvente composto por metanol puro de 0 até 90% em 30 minutos. Para ambas as análises, o fluxo de trabalho utilizado foi de 1ml/minuto.

No que diz respeito à determinação de alguns dos compostos voláteis presentes nas madeiras de carvalho estudadas, recorreu-se à cromatografia em fase gasosa. O equipamento cromatográfico utilizado, foi um Carlo Erba (modelo 8000 TOP) equipado com um detector FID, uma coluna capilar Carbowax 20M (0,25 mm x 0,25 µm x 60 m, Bellefonte, EUA) e um injector programado para o modo *splitless* (50:1) a uma temperatura de 250°C e com uma mistura de ar (100 Kpa) e de hidrogénio (50 Kpa). O gás de arraste utilizado foi o hélio, tendo todas as análises sido efectuadas em duplicado. O volume de injeção das amostras foi de 2 µl. As condições cromatográficas utilizadas (ao nível da temperatura da coluna) foram as seguintes: aumento inicial de 70 até 230°C a 3°C/minuto, seguida de uma

isotérmica de 20 minutos, um aumento posterior de 230 até 240°C a 5°C/minuto e no final uma isotérmica de 30 minutos.

Análise estatística

Os taninos elágicos e os compostos voláteis estudados, foram analisados estatisticamente recorrendo-se a uma análise de variância (ANOVA) e a um tratamento de comparação das médias pelo método LSD. O programa utilizado foi o SPSS versão 11.0.

Resultados e discussão

Teores em taninos elágicos

Vários métodos de quantificação e principalmente de extracção dos taninos elágicos presentes na madeira de carvalho têm sido apresentados na literatura. Esta diversidade de metodologias leva a que por vezes ocorra alguma dificuldade na análise comparativa entre os vários trabalhos apresentados sobre este tema. Por outro lado, vários factores influenciam de forma marcante a variabilidade dos valores encontrados em taninos elágicos na madeira de carvalho, como já foi referido na introdução do presente trabalho.

No que diz respeito aos valores médios totais obtidos para os taninos elágicos nas diferentes espécies de carvalho objecto de estudo (Figura 1), os resultados apontam para a existência de valores significativamente mais elevados nas amostras provenientes das espécies *Q. pyrenaica* e *Q. petraea*. Por outro lado, de salientar que entre a espécie *Q. pyrenaica* e a espécie *Q. petraea* os valores médios totais foram similares (77,9 e

73,52 mg/g equivalentes de ácido elágico, respectivamente). Estes resultados estão de acordo com outros trabalhos já anteriormente apresentados (MASSON *et al.*, 1995; CHATONNET e DUBOURDIEU, 1998), segundo os quais as espécies de carvalho presentes nas florestas europeias com utilização na indústria de tanoaria (*Q. petraea* e *Q. robur*) apresentam valores mais elevados de taninos elágicos relativamente à espécie proveniente dos Estados Unidos da América (*Q. alba*). CADAHÍA *et al.* (2001) referem também a existência no geral, de valores mais elevados de taninos elágicos nos povoamentos de carvalho da região norte de Espanha pertencente à espécie *Quercus pyrenaica* comparativamente aos valores encontrados na espécie *Quercus alba*.

No Quadro 1, são apresentados os valores individuais obtidos para os taninos elágicos nas três espécies de carvalho estudadas. Assim, é possível observar que para todas as 3 espécies objecto de estudo, os taninos elágicos mais abundantes foram a castalagina e a vescalagina, tendo o total destas 2 formas representado mais de 50% do total de taninos elágicos quantificados. Estes resultados estão de acordo com trabalhos anteriormente publicados, referentes a várias espécies de madeira de carvalho utilizadas na tanoaria (MASSON *et al.*, 1995; PUECH *et al.*, 1996; CANAS *et al.*, 2000b). Em termos quantitativos, obtiveram-se valores similares para a castalagina entre as duas espécies de carvalho europeias (*Q. pyrenaica* e *Q. petraea*), enquanto que para a vescalagina os valores obtidos foram significativamente diferentes entre as três espécies estudadas.

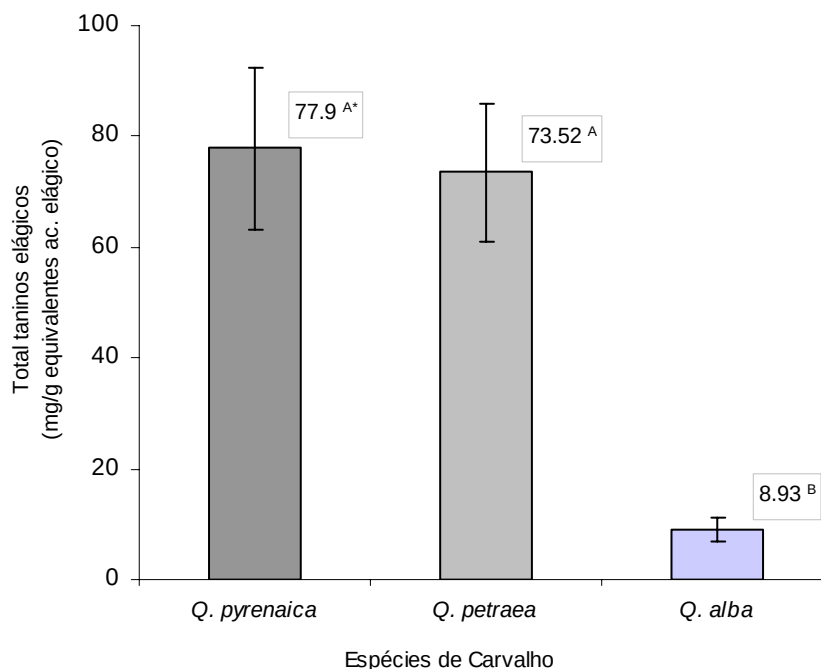


Figura 1 - Valores médios totais em taninos elágicos quantificados em amostras de madeira de carvalho de diferentes espécies

* Análise de variância e comparação das médias (ANOVA), sendo que os valores médios seguidos da mesma letra não são significativamente diferentes ($p < 0.05$)

Quadro 1 - Valores médios (expressos em mg/g de equivalentes de ácido elágico de madeira seca) de alguns taninos elágicos e de ácido elágico, quantificados em amostras de madeira de carvalho de diferentes espécies

Taninos Elágicos	Espécies de Carvalho		
	<i>Q. pyrenaica</i> Willd.	<i>Q. petraea</i> Liebl.	<i>Q. alba</i> L.
Vescalagina	30,42 ^{A*} ± 4,26	21,80 ^B ± 4,50	6,44 ^C ± 1,41
Castalagina	26,93 ^A ± 3,22	24,81 ^A ± 3,20	2,49 ^C ± 0,72
Roburina D	4,53 ^A ± 1,05	3,81 ^A ± 0,71	n.d.
Roburina E	10,67 ^A ± 4,20	9,60 ^A ± 1,81	n.d.
Grandinina	5,35 ^A ± 1,40	13,50 ^B ± 2,34	n.d.
Acido elágico	1,06 ^A ± 0,49	3,79 ^B ± 0,37	1,67 ^A ± 0,10

n.d. - não detectado.

* Análise de variância e comparação das médias (ANOVA), sendo que os valores médios seguidos da mesma letra não são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Relativamente aos taninos monoméricos (roburina E e grandinina) e diméricos (roburina D), estes foram as formas quantificadas em menor quantidade, em todas as 3 espécies de carvalho estudadas. O *Q. alba*, foi mesmo caracterizado pelo facto de não ter sido detectada qualquer das formas monoméricas e diméricas quantificadas nas restantes duas espécies objecto de estudo.

No caso dos teores em ácido elágico, observou-se a existência de valores médios significativamente mais elevados nas amostras provenientes da espécie *Q. petraea* (3,79 mg/g) comparativamente aos valores encontrados nas duas restantes espécies estudadas, o *Q. pyrenaica* e o *Q. alba* (1,06 e 1,67 mg, respectivamente). Esta diferença de valores obtidos para o ácido elágico, entre as espécies provenientes dos Estados Unidos e de França, confirmam anteriores resultados publicados por outros autores (CHATONNET e DUBOURDIEU, 1998; CANAS *et al.*, 2000a).

Teores em compostos voláteis

A maior ou menor riqueza natural em compostos voláteis presentes nas madeiras de carvalho utilizadas na tanoaria para o fabrico de barricas, constitui um factor determinante na sua aptidão enológica. Tal facto, advém dos compostos voláteis transmitirem aos vinhos a complexidade aromática característica do seu estágio em barrica. De salientar também, que a operação de queima/tosta à qual a madeira é submetida durante o fabrico das barricas determina alterações ao nível dos compostos voláteis presentes, contribuindo este facto, igualmente, para a maior ou menor aptidão enológica da madeira de carvalho utilizada.

Relativamente aos valores médios totais dos compostos voláteis quantificados nas 3 espécies de madeira de carvalho estudadas (Figura 2), foi possível verificar a existência de valores significativamente mais elevados nas amostras de aparas provenientes das espécies *Quercus alba* e *Quercus petraea* (65,6 e 57,0 µg/g, respectivamente), relativamente aos valores encontrados na espécie *Q. pyrenaica* (33,2 µg/g). No que diz respeito, à diferenciação entre as espécies de carvalho oriundas dos Estados Unidos da América (*Q. alba*) e de França (*Q. petraea*), os resultados obtidos revelaram alguma discrepância relativamente aos resultados obtidos por outros autores. Assim, em alguns trabalhos publicados, a espécie *Q. alba* é apresentada como evidenciando valores mais elevados de compostos voláteis relativamente ao encontrado na espécie *Q. petraea* (GUYMON e CROWELL, 1972; MULLER *et al.*, 1973; MARCO *et al.*, 1994; FERNÁNDEZ DE SIMÓN *et al.*, 1998), enquanto que outros trabalhos referem (tal como acontece no presente trabalho), a inexistência de diferenças significativas entre as referidas espécies (FEUILLAT *et al.*, 1997; MOSEDALE *et al.*, 2001). Esta diferença de resultados poderá ser devida a vários factores, tais como, a influência da origem geográfica, a diferenciação inter específica entre as espécies, o tipo e condições de secagem das madeiras e ainda a presença ou não de actividade microbiológica nefasta.

O Quadro 2 apresenta de forma detalhada os valores obtidos para os compostos voláteis individuais quantificados (furfural, 5-hidroximetilfurfural, cicloteno, furaneol, γ-lactonas, guaiacol, metil-guaiacol, eugenol, isoeugenol, vanilina e siringaldeído) nas três espécies de madeira de carvalho estudadas.

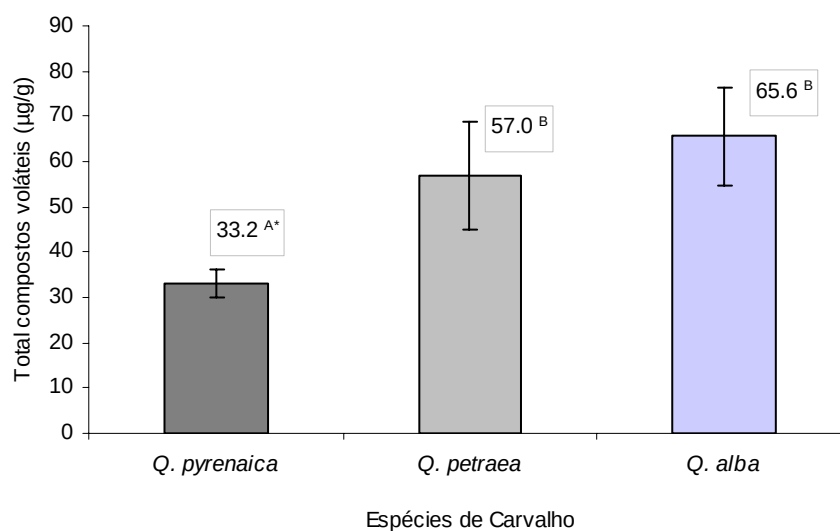


Figura 2 - Valores médios totais em compostos voláteis quantificados em amostras de madeira de carvalho de diferentes espécies

* Análise de variância e comparação das médias (ANOVA), sendo que os valores médios seguidos da mesma letra não são significativamente diferentes ($p < 0,05$)

Quadro 2 - Valores médios (expressos em µg/g madeira seca) de alguns compostos voláteis quantificados em amostras de madeira de carvalho de diferentes espécies

Compostos Voláteis	Espécies de Carvalho		
	<i>Q. pyrenaica</i> Willd.	<i>Q. petraea</i> Liebl.	<i>Q. alba</i> L.
Furfural	3,9 ^{A*} ± 0,7	7,0 ^B ± 1,9	1,8 ^C ± 0,7
5-hidroximetilfurfural	0,9 ^A ± 0,4	0,5 ^A ± 0,1	0,4 ^A ± 0,1
Cicloteno	n.d.	1,7 ^B ± 0,9	1,3 ^B ± 0,9
Furaneol	1,0 ± 0,3	n.d.	n.d.
<i>Cis</i> -β-metil-γ-octalactona	10,0 ^A ± 0,4	14,0 ^B ± 2,7	23,1 ^C ± 0,4
<i>Trans</i> -β-metil-γ-octalactona	n.d.	6,7 ^B ± 1,3	4,0 ^C ± 1,4
Guaiacol	n.d.	1,3 ^B ± 0,2	3,3 ^C ± 0,9
Metil-guaiacol	n.d.	n.d.	1,4 ± 0,2
Eugenol	n.d.	6,2 ^B ± 0,3	5,9 ^B ± 0,1
Isoeugenol	n.d.	1,4 ^B ± 0,1	1,3 ^B ± 0,2
Vanilina	2,5 ^A ± 0,6	3,4 ^A ± 0,5	6,8 ^B ± 3,0
Siringaldeído	14,9 ^A ± 0,7	14,8 ^A ± 3,9	16,3 ^A ± 2,9

n.d. - não detectado.

* Análise de variância e comparação das médias (ANOVA), sendo que os valores médios seguidos da mesma letra não são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Os resultados permitiram constatar que para a generalidade dos compostos doseados, as amostras de carvalho proveniente da espécie *Q. pyrenaica*, apresentaram concentrações mais baixas de compostos voláteis comparativamente ao doseado nas restantes duas espécies objecto de estudo (*Q. alba* e *Q. petraea*). Alguns compostos, como sejam, o cicloteno, a *trans*- β -metil- γ -octalactona, o guaiacol, o metil-guaiacol, o eugenol e o isoeugenol, não foram mesmo detectados nas amostras provenientes da espécie *Q. pyrenaica*.

No caso dos teores em vanilina e siringaldeído, observou-se no geral a existência de valores similares em todas as amostras das três espécies de madeira de carvalho estudadas. No que diz respeito aos teores em β -metil- γ -octalactona, foi possível quantificar os seus dois isómeros (*cis* e *trans*) em todas as espécies, excepto no caso do *Q. pyrenaica*, onde foi só detectado o isómero *cis*. A presença da β -metil- γ -octalactona na madeira de carvalho, reveste-se de grande importância em termos enológicos, visto este composto apresentar um forte impacto nas características sensoriais dos vinhos (sendo responsável pelo aroma a madeira) conservados em barricas de madeira (CHATONNET, 1991; PÉREZ-COELLO *et al.*, 1997).

Em todas as espécies estudadas, o isómero *cis* da β -metil- γ -octalactona apresentou valores mais elevados comparativamente ao quantificado para o isómero *trans*, tendo os valores variado entre 10,0 e 23,1 $\mu\text{g/g}$ para a *cis*- β -metil- γ -octalactona e entre 4,0 e 6,7 $\mu\text{g/g}$ para a *trans*- β -metil- γ -octalactona.

Segundo alguns autores (WATERHOUSE e TOWEY, 1994;

CHATONNET e DUBOURDIEU, 1998), o quociente entre os isómeros *cis* e *trans* das lactonas, constitui uma característica específica de cada espécie de carvalho. Assim, no presente trabalho as espécies *Q. alba* e *Q. petraea*, apresentaram um valor do quociente *cis/trans* superior a 1 unidade (5,7 para o *Q. alba* e 2,0 para o *Q. petraea*), enquanto que para as amostras provenientes da espécie *Q. pyrenaica*, não foi possível determinar qualquer valor visto não ter sido detectado o isómero *trans* da lactona. Os valores obtidos para as amostras de madeira provenientes dos Estados Unidos e de França, estão também de acordo com alguns trabalhos já anteriormente publicados (WATERHOUSE e TOWEY, 1994; CHATONNET e DUBOURDIEU, 1998).

Conclusões

No presente trabalho, tendo em conta a composição em taninos elágicos e de alguns compostos voláteis, foi possível efectuar uma avaliação do potencial da espécie *Q. pyrenaica* Willd. para o fabrico de barricas de madeira para fins enológicos. Paralelamente, foi também possível efectuar uma análise comparativa com outras duas importantes espécies utilizadas na indústria de tanoaria: *Q. alba* L. e *Q. petraea* Liebl.

Os resultados obtidos permitiram verificar que a espécie *Q. pyrenaica* Willd., apresenta um elevado potencial em termos da composição em taninos elágicos, mas com teores em compostos voláteis mais baixos relativamente às restantes espécies estudadas.

Existem no entanto, vários outros factores que deverão ser objecto de estudo e de aprofundamento no futuro, visto poderem afectar o conhecimento sobre a composição da madeira de *Q.*

pyrenaica Willd. e logo o seu potencial uso em termos enológicos. Assim, vários factores deverão ser considerados, tais como: a origem geográfica das madeiras, a sua capacidade para a retenção de líquidos (neste caso de vinho), a sua porosidade e ainda o impacto das operações tecnológicas envolvidas no fabrico das barricas (nomeadamente a operação de secagem e a tosta ou queima). Só assim, será possível ter um conhecimento mais aprofundado das características da madeira de carvalho desta espécie, com vista ao fabrico de barricas para a conservação dos vinhos. Em paralelo a este conjunto de estudos deverão ser também obviamente efectuados ensaios ao nível do impacto do uso desta espécie de carvalho nas características físico-químicas e sensoriais dos vinhos.

Agradecimentos

O autor agradece à empresa Tanoaria J. M. Gonçalves (Palaçoulo, Portugal) a colaboração prestada, através do fornecimento das diferentes amostras de madeira de carvalho utilizadas neste trabalho.

Bibliografia

- CADAHÍA, E., VAREA, S., MUÑOZ, L., FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B., GARCÍA-VALLEJO, M.C., 2001. Changes in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French and American oak woods during natural seasoning and toasting. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **49**: 1790-1798.
- CANAS, S., CONCEIÇÃO, M.L., SPRANGER, M.I., BELCHIOR, A.P., 2000a. Influence of botanical species and geographical origin on the content of low molecular weight phenolic compounds of woods used in Portuguese cooperage. *Holzforschung* **54**: 255-261.
- CANAS, S., GRAZINA, N., BELCHIOR, A.P., SPRANGER, M.I., BRUNO DE SOUSA, R., 2000b. Modelisation of heat treatment of Portuguese oak wood (*Quercus pyrenaica* L.). Analysis of the behaviour of low molecular weight phenolic compounds. *Ciência e Técnica Vitivinícola* **15**: 75-94.
- CARVALHO, A., 1998. Identification anatomique et caractérisation physique et mécanique des bois utilisés dans la fabrication des fûts pour la production d'eaux-de-vies vieux de qualité - Dénomination 'Lourinhã'. *Ciência e Técnica Vitivinícola* **13**: 71-105.
- CHATONNET, P., BOIDRON, J.N., 1988. Dosages de phénols volatils dans les vins par chromatographie en phase gazeuse. *Sciences des Aliments* **8**: 479-488.
- CHATONNET, P., 1991. Incidence du bois de chêne sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins. Applications technologiques. - *Thesis*, Université de Bordeaux II, 250 pp.
- CHATONNET, P., SARISHIVILLI, N.G., OGANESSYANTS, L.A., DUBOURDIEU, D., CORDIER, B., 1997. Caractéristiques et intérêts du bois chêne de Russie pour l'élevage des vins fins. *Revue Française de Oenologie* **167**: 46-51.
- CHATONNET, P., DUBOURDIEU, D., 1998. Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Q. robur*) for production of barrels used in barrel aging of wines. *American Journal of Enology and Viticulture* **49**: 79-85.
- CHATONNET, P., CUTZACH, I., PONS, M., DUBOURDIEU, D., 1999. Monitoring toasting intensity of barrels by chromatographic analysis of volatile compounds from toasted oak wood. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **47**: 4310-4318.
- DUBOIS, P., 1989. Apport du fût de chêne neuf à l'arôme des vins. *Revue Française de Oenologie* **120**: 19-24.
- DOUSSOT, F., PARDON, P., DEDIER, J., DE JESO, B., 2000. Individual, species and geographic origin influence on cooperage oak extractable content (*Quercus robur* L. and *Quercus petraea* Liebl.). *Analysis* **28**: 960-965.

- DGF, 2001. *Inventário florestal nacional: Portugal continental 3ª revisão*. Direcção-Geral das Florestas. Lisboa, Portugal, 233 pp.
- FENGEL, D., WEGNER, G., 1989. *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter (Ed.), Berlin, 612 pp.
- FEUILLAT, F., MOIO, L., GUICHARD, E., MARINOV, M., FOURNIER, N., PUECH, J.L., 1997. Variation in the concentration of ellagitannins and *cis*- and *trans*- β -methyl- γ -octalactone extracted from oak wood (*Quercus robur* L.; *Quercus petraea* Liebl.) under model wine cask conditions. *American Journal of Enology and Viticulture* **48**: 509-515.
- FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B., CADAHÍA, E., CONDE, E., GARCÍA-VALLEJO, M.C., 1998. Les ellagitanins dans les bois de chêne espagnols. *Journal Sciences Techniques Tonnellerie* **4**: 83-90.
- GUYMON, J.F., CROWELL, E.A., 1972. GC separated brandy components derived from French and American oaks. *American Journal of Enology and Viticulture* **23**: 114-120.
- JORDÃO, A.M., 2005a. Interacção entre os compostos fenólicos do vinho tinto e os compostos extraídos da madeira durante o envelhecimento. Tese de Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, pp. 239.
- JORDÃO, A.M., RICARDO-DA-SILVA, J.M., LAUREANO, O., 2005b. Comparison of volatile composition of cooperage oak wood of different origins (*Quercus pyrenaica* vs. *Quercus alba* and *Quercus petraea*). *Mitteilungen Klosterneuburg* **55**: 31-40.
- JORDÃO, A.M., RICARDO-DA-SILVA, J.M., LAUREANO, O., ADAMS, A., DEMYTTEAERE, J., VERHÉ, R., DE KIMPE, N., 2006. Volatile Composition Analysis by Solid-Phase Microextraction Applied to Oak Wood Used in Cooperage (*Q. pyrenaica* and *Q. petraea*) - Effect of Botanical Species and Toasting Process. *Journal of Wood Science* **52**: 514-521.
- MARCO, J., ARTAJONA, J., LARRECHI, M.S., RIUS, F.X., 1994. Relationship between geographical origin and chemical composition of wood for oak barrels. *American Journal of Enology and Viticulture* **45**: 192-200.
- MASSON, G., MOUTOUNET, M., PUECH, J.L., 1995. Ellagitannin content of oak wood as a function of species and of sampling position in the tree. *American Journal of Enology and Viticulture* **46**: 262-268.
- 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. *Revue Française de Oenologie* **174**: 12-17.
- MOSEDALE, J.R., CHARRIER, B., JANIN, G., 1996a. Genetic control of wood colour, density and heartwood ellagitannin concentration in European oak (*Quercus petraea* and *Q. robur*). *Forestry* **69**: 1005-1018.
- MOSEDALE, J.R., FORD, A., 1996b. Variation of the flavour and extractives of European oak wood from two French forests. *Journal of Science of Food and Agriculture* **70**: 273-287.
- MOSEDALE, J.R., PUECH, J.L., FEUILLAT, F., 1999. The influence on wine flavor of the oak species and natural variation of heartwood components. *American Journal of Enology and Viticulture* **50**: 503-512.
- MOSEDALE, J.R., FEUILLAT, F., BAUMES, R., DUPOUEY, J.L., KELLER, R., PUECH, J.L., 2001. La qualité du bois des chênes de Cîteaux pour la tonnellerie, 2^{ème} partie: Composition en extractibles du bois en liaison avec l'espèce (chêne rouvre, chêne pédonculé). Corrélations avec la morphologie foliaire et l'anatomie du bois. *Revue Française Oenologie* **187**: 30-33.
- MULLER, C.J., KEPNER, R.E., WEBB, A.D., 1973. Lactones in wines. A review. *American Journal of Enology and Viticulture* **24**: 48-55.
- PAIVA, J., 2001. A *Quercus* e os *Quercus*. *Floresta e Ambiente* **53**: 13-14.

- PENG, S., SCALBERT, A., MONTIES, B., 1991. Insoluble ellagitannins in *Castanea sativa* and *Quercus petraea* woods. *Phytochemistry* **30**: 775-778.
- PÉREZ-COELLO, M.S., SANZ, J., CABEZUDO, M.D., 1997. Analysis of volatile components of oak wood by solvent extraction and direct thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **778**: 427-437.
- PÉREZ-COELLO, M.S., SANZ, J., CABEZUDO, M.D., 1999. Determination of volatile compounds in hydroalcoholic extracts of French and American oak wood. *American Journal of Enology and Viticulture* **50**: 162-165.
- PUECH, J.L., FEUILLAT, F., MOSEDALE, J.R., PUECH, C., 1996. Extraction of ellagitannins from oak wood of model casks. *Vitis* **35**: 211-214.
- SCALBERT, A., MONTIES, B., DUPOUEY, J.L., 1986. Polyphénol extractibles du bois de chêne. *Bulletin Groupe Polyphénols* **13**: 615-619.
- VIVAS, N., GLORIES, Y., 1996. Study and optimization of phenomena involved in natural seasoning of oak wood. *Revue Française Oenologie* **158**: 28-35.
- VIVAS, N., GLORIES, Y., BOURGEOIS, G., VITRY, C., 1996. The heartwood ellagitannins of different oak (*Quercus* sp.) and chestnut species (*Castanea sativa* Mill.). Quantity analysis of red wines aging in barrels. *Journal Sciences Techniques Tonnellerie* **2**: 51-75.
- VIRIOT, C., SCALBERT, A., HERVE DU PENHOAT, C.L.M., MOUTOUNET, M., 1994. Ellagitannins in woods of sessile oak and sweet chestnut dimerization and hydrolysis during wood ageing. *Phytochemistry* **36**: 1253-1260.
- WATERHOUSE, A.L., TOWEY, J.P., 1994. Oak lactone isomer ratio distinguishes between wines fermented in American and French oak barrels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **42**: 1971-1974.

Entregue para publicação em Dezembro de 2006

Aceite para publicação em Janeiro de 2007