

Paulo José Pereira Nunes

**INFLUÊNCIA DA DIMENSÃO E DO NÍVEL DE UTILIZAÇÃO DAS
BARRICAS DE MADEIRA DE CARVALHO NA EVOLUÇÃO DA
COMPOSIÇÃO FENÓLICA E DO PERFIL SENSORIAL DE UM
VINHO BRANCO DA CASTA ENCRUZADO**

Dissertação

Mestrado em Qualidade e Tecnologia Alimentar



Março, 2017

Paulo José Pereira Nunes

INFLUÊNCIA DA DIMENSÃO E DO NÍVEL DE UTILIZAÇÃO DAS BARRICAS DE MADEIRA DE CARVALHO NA EVOLUÇÃO DA COMPOSIÇÃO FENÓLICA E DO PERFIL SENSORIAL DE UM VINHO BRANCO DA CASTA ENCRUZADO

Dissertação

Mestrado em Qualidade e Tecnologia Alimentar

Trabalho efetuado sob orientação:

Professor Doutor António Manuel Jordão



Março, 2017

“As doutrinas expressas são da exclusiva responsabilidade do autor”

Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Viseu para
a obtenção do grau de Mestre em Qualidade e Tecnologia Alimentar

Agradecimentos

Este estudo nasce pela inquietude, pela procura constante de novos conhecimentos, de novas abordagens e foi apenas possível por uma conjuntura de pessoas e de instituições imbuídas deste espírito a quem eu agradeço profundamente.

Em primeiro lugar ao Professor Doutor António Jordão pelo seu trabalho de orientação, pela total disponibilidade e empenho, sem estes factores este estudo não seria possível.

À Professora Doutora Fernanda Cosme da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, pela disponibilidade demonstrada durante a realização de algumas das componentes laboratoriais do presente trabalho.

À Professora Ana Cristina Correia, pelo auxílio na componente de tratamento dos dados experimentais referentes à análise sensorial dos vinhos.

À Dra. Sara Muxagata, pela colaboração durante a realização da componente laboratorial do trabalho.

À Casa da Passarella pela possibilidade da realização dos ensaios em escala real.

À AEB Bioquímica pela disponibilidade de meios necessários à realização deste estudo.

À Comissão Vitivinícola Regional do Dão pela total disponibilidade da sua Câmara de Prova, um especial obrigado ao elementos que compõem este painel.

Quero agradecer e dedicar este trabalho à minha família, aos meus pais à minha irmã, à Clarisse e aos meus filhos Salvador e Pilar.

Resumo

Nos últimos anos, vários trabalhos referem a influencia de várias tecnologias de vinificação nas características dos vinhos brancos, como seja, a fermentação e a conservação em barricas de madeira de carvalho de diferentes espécies. Esta temática, é particularmente importante visto que a opção em conservar vinhos brancos em barricas de madeira é uma opção cada vez mais escolhida pelos produtores. No entanto, existe um escasso conhecimento acerca da potencial utilização das barricas de madeira de carvalho durante a conservação dos vinhos brancos produzidos a partir de castas Portuguesas, como seja da casta Encruzado. Por outro lado, aspetos particulares relativos ao impacto de diferentes opções tecnológicas (tal como a utilização de barricas de madeira de carvalho com diferentes capacidades e tempos de utilização) na evolução da composição fenólica e das características sensoriais dos vinhos brancos, não são atualmente considerados nos trabalhos de investigação, em particular através da realização de ensaios à escala industrial.

Assim, este trabalho avaliou o potencial efeito das barricas de madeira de carvalho com diferentes capacidades e tempo de utilização na evolução dos teores em compostos fenólicos, índice de madeirização potencial e perfil sensorial de um vinho da casta Encruzado.

Este estudo demonstrou no geral, que a utilização de barricas novas de madeira de carvalho teve um importante impacto na evolução dos diversos parâmetros fenólicos e nas propriedades sensoriais de um vinho da casta Encruzado. Este impacto, foi no geral mais evidente nas barricas novas de madeira de carvalho de 225 litros, nomeadamente pelo aumento dos parâmetros fenólicos globais, como seja o conteúdo em polifenóis totais, flavonóides e não flavonóides e na intensidade da cor. Por outro lado, a utilização de barricas novas de madeira de carvalho teve também um importante papel na extração de alguns compostos fenólicos individuais como seja o ácido gálico e o ácido elágico. Estes factos permitem potenciar o aumento da resistência do vinho à oxidação quando conservados em barricas novas comparativamente à utilização de barricas com diferentes capacidades.

Palavras-chave: barricas de carvalho, composição fenólica, dimensão da barrica, nível de utilização, perfil sensorial, vinho branco.

Abstract

In last year's, several works reported the influence of diverse winemaking technologies in white wine characteristics, such as, fermentation and aging in barrels from different oak wood species. This theme is particularly interesting, since the option for aging white wines in oak barrels is increasingly and widely chosen by the winemakers. However, there a very scarily knowledge about the potential use of oak barrels during the aging process of white wines produced from Portuguese grape varieties, such as 'Encruzado'. In addition, particularly aspects concerning to the impact of different technological options (such as the use of different oak wood barrels capacities and utilization time) on the evolution of white wine phenolic content and sensorial characteristics, are not usually considered in the research works, especially making essays at industrial scale.

Thus, this work evaluated the potential effect of oak wood barrels capacities and utilization time on the evolution of phenolic compounds, browning potential index and sensorial profile of 'Encruzado' white wine.

This study demonstrates that in general, the use of new oak wood barrels compared with the used barrels, have an important impact on the evolution of phenolic parameters and sensorial properties of 'Encruzado' wines. These influences were, in general, more obvious when using new oak wood barrels of 225 liters, namely by increasing the majority of the global phenolic parameters, such as total polyphenolic content, flavonoid and non-flavonoid phenols and color intensity. In addition, the use of new oak wood barrels has also an important role in the extraction of some individual phenolic compounds such as gallic and ellagic acid. This fact also enhances potential resistance to the oxidation of wines when stored in new barrels compared with used barrels independently of the use the different barrels capacity.

Key-words: oak barrels, phenolic composition, barrel dimension, utilization time, sensorial profile, white wine.

Índice

	Pag.
1. Enquadramento geral	5
2. Revisão bibliográfica	8
2.1. Utilização da madeira na Enologia	8
2.2. Estrutura anatómica da madeira de carvalho	9
2.3. Alguns factores que influenciam as características das madeiras de carvalho	10
2.3.1. Espécie botânica	10
2.3.2. Origem geográfica	11
2.3.3. A tosta\queima da madeira	14
2.4. Influência da conservação em barrica de madeira nas características dos vinhos brancos	16
3. Referencias bibliográficas	19
4. Objetivos	29
5. Trabalho experimental	30
5.1. Effect of oak wood barrels capacities and utilization time on phenolic and sensorial profile evolution of an <i>Encruzado</i> white wine	32
5.2. Abstract	32
5.3. Introduction	33
5.4. Experimental	34
5.4.1. Wine and experimental design	34
5.4.2. General phenolic parameters and browning potential index	35
5.4.3. Individual phenolic compounds by HPLC	35
5.4.4. Sensory evaluation	36
5.4.5. Statistical analysis	36
5.5. Results and discussion	37
5.5.1. General phenolic parameters evolution	37
5.5.2. Browning potential index evolution	39
5.5.3. Flavonoids and phenolic acids evolution	41
5.5.4. Evolution of sensorial characteristics	45
5.5.5. Principal component analysis	47

5.6. Conclusions	49
5.7. References	49
6. Considerações finais e perspectivas futuras	53
7. Anexo	55

1. Enquadramento geral

Na civilização mediterrânica e em Portugal em particular, o vinho é um dos mais antigos símbolos de uma cultura que existe há já 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 atualmente produzidos em todo o mundo.

A importância do vinho na economia portuguesa remonta à primeira dinastia, sendo que os primeiros registos de exportação reportam a 1367 durante o reinado de D. Fernando, tendo sido devido ao peso do vinho no comércio internacional português que, em 1756, o Marquês de Pombal criou a primeira designação de origem de vinhos regulamentada - A Região Demarcada do Douro. Em Portugal, após crises ocorridas nos finais do século XIX e durante o século XX, verificou-se em algumas regiões um significativo decréscimo da atividade vitivinícola com consequências no abandono de áreas de vinha ou ainda na sua substituição por outras culturas.

No caso em concreto da região do Dão, esta região surge em 1908 como região demarcada de vinhos, localizando-se na região centro norte de Portugal continental (figura 1). A região do Dão, tem atualmente cerca de 20.000 hectares de vinha em aproximadamente 376 000 hectares de terra, estendendo-se pelos vários distritos de Coimbra, Viseu e Guarda. Os 20.000 hectares de vinhas situam-se maioritariamente entre os 400 e 700 metros de altitude e desenvolvem-se em solos xistosos (na zona sul da região) ou graníticos de pouca profundidade. O clima no Dão sofre simultaneamente a influência do Atlântico e do Interior, por isso os Invernos são frios e chuvosos enquanto que os Verões são quentes e secos. Em termos do encepamento existente na região, as vinhas são constituídas por uma grande diversidade de castas, destacando-se, no caso das castas tintas, a Touriga Nacional, Alfrocheiro, Jaen e Tinta Roriz, enquanto que para as castas brancas, destacam-se, o Encruzado, Bical, Cercial, Malvasia Fina e o Verdelho.

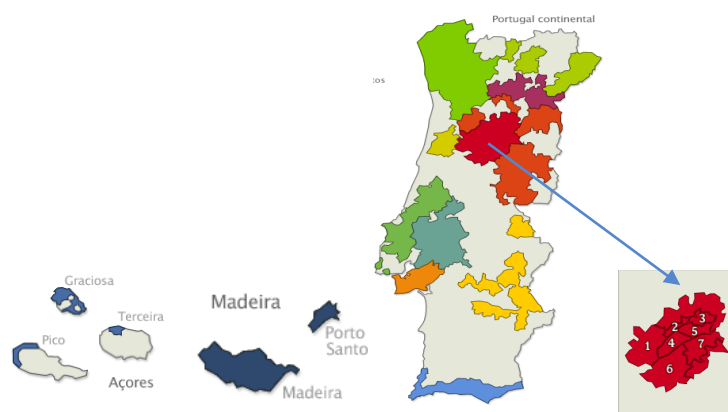


Figura 1 - Regiões vitivinícolas nacionais e localização específica da região do Dão.

No âmbito das várias castas cultivadas na região do Dão, a casta Encruzado, representa a mais importante casta branca utilizada, sendo uma casta relevante na produção de vinhos brancos com denominação de origem Dão. Por outro lado, atualmente esta casta é considerada uma das castas brancas portuguesas mais promissoras (www.ivv.min-agricultura.pt). Apesar das origens desta casta não ser totalmente clara, de acordo com Mayson (2005), esta casta já no século XIX era cultivada sob o nome de Salgueirinho. Atualmente, esta casta encontra-se quase limitada à região do Dão, ocupando uma área de cerca de 300 ha, representando em termos nacionais uma percentagem de cerca de 0.1% da área de vinha existente em Portugal (Böhm, 2007).

Em termos morfológicos, as folhas da videira desta casta, são pequenas e pentagoniais. A folha adulta é pequena, pentagonal e quinquelobada. Apresenta uma página superior verde médio, com perfil irregular, médio empolamento, enrugada e ondulação generalizada. Dentes curtos e convexos com seio pecíolar pouco aberto com a base em V.; seios laterais superiores abertos com a base em V. e ainda com nervuras principais com forte pigmentação antociânica nas duas páginas. A página inferior tem fraca pilosidade aplicada entre e sobre as nervuras. Pecíolo mais curto que a nervura principal mediana e glabro. Cacho pequeno e medianamente compacto com pedúnculo longo e com média lenhificação; o bago é médio, não uniforme, ligeiramente achatado e com secção transversal regular. Epiderme verde amarelada com média pruína. Película fina e hilo aparente. Polpa é não corada, mole, succulenta e de sabor especial. Pedicelo médio e de difícil separação (Böhm, 2007).

A casta Encruzado é caracterizada ainda pela sua precocidade sendo geralmente considerada uma casta de ciclo curto (Fraga et al. 2016). Apresenta um alto vigor vegetativo e um nível médio-alto em termos produtivos (2,5kg/planta), alto potencial alcoólico e os mostos revelam alta sensibilidade a oxidações (Böhm, 2007); o rácio acidez/açúcar é de grande equilíbrio (Mayson, 2005).

Esta casta é utilizada na produção de um elevado número de vinhos brancos na região do Dão através de vinhos de lote ou de vinhos monovariais. Esta casta é ainda muito sensível à podridão e a condições climatéricas desfavoráveis (chuva e vento). Os vinhos compostos por esta casta são muito aromáticos e de sabor acentuado. Apresentam uma longevidade fora do comum, uma vez que podem conservar-se em garrafa durante muitos anos (Loureiro, 2002). Estes aspetos levam a que esta casta possa ser utilizada na produção de vinhos com potencial para serem fermentados e conservados durante algum tempo em barricas de madeira de carvalho, obtendo-se excelentes resultados em termos do sabor e da complexidade aromática dos vinhos (Mayson, 2005).

A utilização da madeira associada à elaboração, conservação, mas sobretudo ao transporte dos vinhos é uma prática já bastante antiga. Durante a civilização romana, as ânforas e os odres de pele de animal foram as formas mais importantes utilizadas no transporte e armazenamento dos vinhos. Diversos relatos históricos referem que foram os Celtas, quem imprimiu de forma decisiva a “arte da tanoaria”.

Em Portugal, a indústria de tanoaria desde sempre esteve associada à atividade vitivinícola. No século XVIII, são apresentadas já referências que confirmam a utilização de tinhas, dornas e cestos, na época da vindima. No 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 uma recessão da indústria da tanoaria. Contudo, no final da década de 60 do século XX, surge um novo incentivo à utilização da madeira ao nível do estágio dos vinhos (figura 2). Tal facto, advém de se ter reconhecido a influência positiva da madeira (nomeadamente de carvalho) na qualidade dos vinhos, particularmente ao nível dos vinhos tintos (Dubois, 1989; Moutounet et al. 1999; De Coninck et al. 2006). Saliente-se que no caso dos vinhos brancos o recurso à madeira de carvalho, através de barricas durante a vinificação e conservação destes vinhos, tem surgido só nos últimos anos, existindo pois ainda um reduzido conhecimento do impacto da utilização das barricas de madeira de carvalho nas características químicas e sensoriais destes vinhos.



Figura 2 - Barricas e balseiros de madeira com diferentes dimensões utilizadas nas adegas.

Assim, considerando os aspetos acima mencionados torna-se claro a necessidade de se aprofundar o conhecimento e o estudo sobre o impacto da utilização das barricas de madeira de carvalho durante o processo de vinificação e de conservação dos vinhos brancos. Deste modo, surge a realização do presente trabalho experimental que se encontra refletido nesta Tese de Mestrado.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Utilização da madeira na Enologia

A utilização da madeira associada ao vinho é uma prática muito antiga e que remonta há mais de 2000 anos. Na região da Mesopotâmia, no século VII A.C., a madeira de Palmeira era utilizada para construir barris para efetuar o transporte do vinho. O filósofo romano Pliny (ca. 23-79 d.C.) escreveu sobre tanoaria e processos de vinificação tanto no seu tempo como anteriormente, e Pasteur demonstrou como as barricas de carvalho poderiam influenciar o sabor do vinho através da oxigenação (Johnson, 1971).

Em Portugal a indústria da tanoaria teve, desde sempre, uma forte ligação à atividade vitivinícola. No século XVIII existiam tanoarias dedicadas ao fabrico de barris utilizados para água, azeite e vinho, sendo que estas últimas se dedicavam ao fabrico de tinhas, dornas e cestos para a uva e ao fabrico de vasilhas para exportação, ainda que em pequena escala (Nobre da Veiga, 1954).

O crescimento da tanoaria portuguesa, nomeadamente a vulgarização do uso da madeira para o transporte e conservação do vinho, teve um grande crescimento devido ao sector do Vinho do Porto. No entanto, no início do século XX a utilização da madeira diminuiu bastante devido ao uso de outros materiais, os tanques de cimento armado, os depósitos de plástico (Nobre da Veiga, 1954) e o aço inoxidável (Chatonnet, 1989; Vivas et al. 1991; Belchior, 1995), e à vulgarização do comércio de vinho engarrafado.

Nos anos 60, deu-se novamente um novo crescimento da utilização da madeira ao nível do processo de maturação dos vinhos, devido ao reconhecimento da influência positiva da madeira no processo de envelhecimento dos vinhos (Dubois, 1989), uma vez que não é um material inerte, sendo passível de originar modificações físico-químicas e organoléticas de grande importância nos vinhos (Pontallier et al. 1982; Clímaco, 1987; Boidron et al. 1988; Dubois, 1989; Chatonnet et al. 1989, 1990; Vivas et al. 1991; Clímaco e Duarte, 1992; Chatonnet, 1995; Clímaco e Borralho, 1996; Clímaco et al. 1997; Masson et al. 1997; Carvalho, 1998; Câmara et al. 2001; Escalona et al. 2002; Garde Cerdán et al. 2002; Pérez-Prieto et al. 2003; Câmara et al. 2004; Ortega-Heras et al. 2004; Clímaco e Rodrigues, 2005; Ancín-Azpilicueta, 2006; Câmara et al. 2006). As características estruturais da madeira, como o grão, a porosidade, a permeabilidade e sua composição química desempenham uma enorme influência nos complexos processos físicos, químicos e bioquímicos, num ambiente essencialmente oxidativo, contribuindo fortemente para a estabilidade do vinho.

Ao longo da história, foram utilizadas várias madeiras no fabrico de vasilhas para o transporte e conservação de vinhos, tendo sido as madeiras de pinho, de castanheiro, de eucalipto e de acácia,

as que tiveram uma utilização mais acentuada (Nobre da Veiga, 1954). Devido a vários factores, de ordem económica e preferência dos consumidores entre os mais significativos, verificou-se uma alteração das espécies florestais utilizadas em tanoaria, o que levou ao destaque da madeira de carvalho (Singleton, 1995; Haluk e Irmouli, 1998).

Ultimamente a produção de vinho no Novo Mundo tem vindo a aumentar relativamente ao vinho produzido no velho mundo, e, portanto também o uso de madeira nos vinhos tem vindo a aumentar. Mais ainda, estes países têm vindo a utilizar cada vez mais as aparas de madeira. Ao longo dos últimos anos, países fora da União Europeia, como a Austrália, os Estados Unidos da América, o Chile, entre outros, sem regulamentações tão restritivas na indústria do vinho, introduziram vinhos tintos nos quais, durante a sua elaboração e conservação, são utilizados alternativos de madeira, nomeadamente sob a forma de aparas, em detrimento do tradicional envelhecimento com barricas de madeira de carvalho (Pérez-Magariño et al. 2009).

2.2. Estrutura anatómica da madeira de carvalho

A madeira é um material heterogéneo, o que se reflete numa variabilidade estrutural e química que se deve a uma ampla gama de propriedades físicas, tais como: a densidade, permeabilidade, comportamento quanto à capilaridade, condutividade térmica, difusão da água de impregnação, entre outras. As propriedades físicas e anatómicas da madeira podem influenciar a abundância relativa de certos constituintes químicos, bem como o grau e a velocidade de extração dos mesmos (Mosedale et al. 1999).

A transformação do borne em cerne é causa de alterações físicas, químicas e anatómicas que ocorrem na madeira de carvalho e que resulta na formação e acumulação de compostos fenólicos. O cerne é rico em extrativos que representam substâncias secundárias das plantas que, apesar de grande parte das vezes constituírem menos de 10% da madeira, contribuem para as características únicas da madeira de carvalho (Hillis, 1989). Devido às excelentes propriedades físicas e químicas a madeira de carvalho é a madeira utilizada em tanoaria por excelência.

Geralmente, a madeira de carvalho classifica-se quanto ao grão e quanto à textura. Trata-se de dois padrões fenotípicos que definem maioritariamente a aptidão de uma madeira para a sua utilização na tanoaria. Empiricamente, as madeiras classificam-se quanto ao grão em madeiras de grão fino, médio ou grosseiro, consoante o diâmetro dos vasos. No caso das madeiras com grão fino, estas são caracterizadas por terem anéis de crescimento com largura de 1 mm, enquanto que madeiras com grão grosseiro são caracterizadas por ter anéis de crescimento de largura superior a 4 mm (Figura 3). A noção de grão da madeira e a sua estrutura está relacionada com a largura dos anéis anuais de crescimento e portanto com a velocidade de

crescimento, sendo esta influenciada pela espécie botânica, origem geográfica e condições silvícolas.

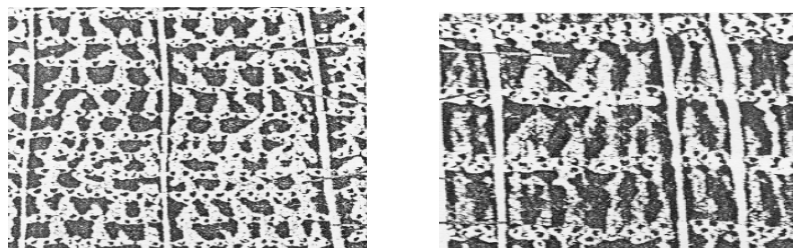


Figura 3 - Corte transversal de madeira de grão fino (esquerda) e de grão grosso (direita).

Existem, no entanto, trabalhos científicos cujos resultados demonstram que não existe correlação entre o grão e o teor de compostos extraíveis da madeira com significância enológica (Feuillat et al. 1997; Sauvageot e Feuillat, 1999; Doussot et al. 2000; Jordão et al. 2005, 2007; Cadahía et al. 2010). O conceito empírico de grão integra também, de forma ambígua, os critérios de textura da madeira, permeabilidade, distribuição intrínseca dos constituintes solúveis e insolúveis e a porosidade.

A porosidade é uma característica estrutural da madeira que define a abundância e dimensão de poros, sendo que é admitido pelos profissionais de tanoaria a existência de uma relação sistemática entre a velocidade de crescimento, estrutura e porosidade (Feuillat et al. 1992). Por outro lado, a caracterização das propriedades físicas da madeira está ainda muito relacionada com os aspetos associados à da permeabilidade. Este aspeto, consiste na capacidade de uma madeira se permitir atravessar por um fluído (líquido ou gás), em determinadas condições específicas de pressão dos líquidos e de orientação das estruturas (Carvalho, 1997). Tal facto, constitui um importante fator durante a conservação dos vinhos nas barricas de madeira, visto influenciar de forma marcante os fenómenos de microoxigenação decorrentes da entrada de oxigénio através dos poros da madeira.

2.3. Alguns dos factores que influenciam as características das madeiras de carvalho

2.3.1. Espécie botânica

Tradicionalmente as espécies de carvalho mais utilizadas em tanoaria são: *Quercus alba* (carvalho americano) proveniente dos Estados Unidos da América, *Quercus petraea* Liebl. (*Q. sessiliflora* syn. ou *Q. sessilis*), *Quercus robur* L. (*Q. pedunculata*), provenientes nomeadamente de França e de alguns países do leste europeu e ainda o *Quercus pyrenaica* proveniente de algumas regiões da Península Ibérica (Spillman et al. 2004; Cabrita et al. 2012).

Na composição química existem diferenças muito importantes entre as várias espécies, o carvalho Americano (*Quercus alba*) o que tem menos quantidade de taninos comparativamente com as espécies europeias, mas tem mais potencial de compostos extractáveis que contribuem potencialmente para o aroma (compostos voláteis) (Ortega-Heras, 2004). Segundo alguns autores (Mosedale et al. 1999; Chatonnet e Dubourdiou, 1998 cit. Ortega-Heras, 2004), o carvalho Americano tem maiores quantidades em lactonas especialmente, o isómero *cis*. Esta espécie também é mais resistente, mais densa e tem maior porosidade e permeabilidade que o carvalho europeu. O *Quercus alba*, apresenta no geral valores mais baixos de taninos elágicos em relação ao *Quercus robur* e *petraea* (Masson et al. 1995; Vivas et al. 1996; Feuillat et al. 1997; Canas et al. 2000; Jordão, 2007).

O *Q. robur* caracteriza-se por ter um crescimento mais rápido, sendo a madeira mais porosa e com elevada concentração de polifenóis extraíveis e valores relativamente baixos em compostos aromáticos (Santos, 2011). Por outro lado, a espécie *Q. petraea* é uma madeira menos porosa e taninosa, com surpreendentes notas aromáticas, o que a torna ideal para o envelhecimento ou fermentação de vinhos (Jordão et al. 2007).

O *Quercus pyrenaica* é uma espécie que predomina no norte de Espanha e de Portugal. Segundo Fernandez de Simon et al. (2003) a composição fenólica e volátil da madeira de carvalho espanhol é muito semelhante ao das espécies de carvalho francês geralmente usadas em tanoaria (*Quercus robur* e *Quercus petraea*, a partir de duas origens diferentes, Limousin e Allier). Num outro prisma também se encontram diferenças quantitativas especialmente importantes nas espécies francesas e espanholas em relação à madeira de carvalho americano (*Quercus alba* L. do Missouri). Jordão et al. (2006), concluíram que a madeira pertencente à espécie *Quercus pyrenaica* liberta significativamente mais composto voláteis do que o *Quercus petraea*, num estudo em que utilizaram soluções hidroalcoólicas de madeira de carvalho. Cabrita et al. (2012), concluiu que os chips de *Quercus pyrenaica*, ainda que semelhantes a outras espécies, têm algumas particularidades odoríferas, tais como níveis elevados de compostos furânicos, eugenol, furaneol, e *cis*-lactona e baixos níveis de vanilina.

Importa referir que a influencia da espécie botânica pode ser afectada pela variabilidade imprimida pela origem geográfica e dentro da mesma origem, pela floresta, pela árvore e pela sua idade (Mosedale, 1996; Canas et al. 2000).

2.3.2. Origem geográfica

Relativamente à distribuição geográfica, a generalidade das diferentes espécies de carvalho, são encontradas especialmente no hemisfério norte (figura 4). Sendo ainda possível encontrar um número considerável de espécies na América Central e do Sul (Keller, 1987). Para Santos

(2011), em função da origem geográfica a madeira apresenta potencialidades e características bastantes distintas.



Figura 4 - Distribuição de *Quercus alba* na América do Norte (esquerda), de *Quercus petraea* na Europa (meio) e de *Quercus pyrenaica* (direita).

Sendo a origem botânica um factor importante que influencia a variabilidade quantitativa e qualitativa da composição da madeira de carvalho, alguns autores consideram que a origem geográfica pode em alguns casos se sobrepor ao da espécie, quer ao nível dos teores em taninos elágicos, quer dos compostos fenólicos de baixo peso molecular e ainda dos aldeídos furânicos (Fengel e Wegner, 1989; Canas et al. 2000; Doussot et al. 2000; Jordão et al. 2007). De salientar também que a influencia da origem geográfica, encontra-se intimamente relacionada com as condições edafo-climáticas a ainda com as práticas silvícolas efectuadas nas diversas florestas. Segundo Doussot et al. (2000), a escolha e seleção das madeiras para a tanoaria deverá ser efectuada tendo por base uma combinação da espécie botânica com a origem geográfica. Porem este aspecto reveste-se de alguma variabilidade, visto que outros trabalhos apontam para o facto da origem geográfica ter uma influencia comparativamente pequena quando comparada com a espécie e com a variabilidade entre indivíduos (Feuillat e Keller, 1997).

Carvalho Francês

Em França são inúmeras as florestas que possuem condições particulares para a produção de madeira de carvalho. De acordo com Spillman et al. (2004), a espécie *Q. robur* predomina no sul-oeste de França (por exemplo Limousin) enquanto que a espécie *Q. petraea* predomina no centro (por exemplo Tronçais, Nevers, Allier) e no nordeste de França (por exemplo, Vosges). De acordo com Kamio (2012) a região de Limousin diferencia-se das outras três regiões por se tratar de uma zona onde predomina o *Q. robur*. Trata-se de uma região com solos muito ricos do tipo granítico e argilo-calcareos, sendo o crescimento anual das árvores efetuado de forma rápida e regular, o que implica a existência de um grão grosso. Esta madeira é selecionada pelas

tanoarias para a conservação de aguardentes, visto tratar-se de uma madeira mais porosa o que favorece a evaporação rápida do etanol e conferindo ainda quantidades de taninos importantes. As outras restantes três regiões distinguem-se mal, e os carvalhos são fundamentalmente da espécie *Q. petraea*. As madeiras de carvalho proveniente da região centro são mais aromáticas e menos taninosos. Vosges oferece um aroma suave e doce a baunilha que complementa a fruta, de textura macia no palato (Santos, 2011).

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

No caso do carvalho proveniente da Rússia e da Ucrânia, este apresente uma extração mais lenta dos seus componentes com um impacto menor nos vinhos, comparativamente ao Eslovaco que é mais rico em aromas de baunilha e especiarias. O carvalho proveniente da Hungria, principalmente o das florestas de Tokaj, apresenta grão fechado visto ser proveniente de regiões com um clima continental, sendo a espécie *Q. petraea* a mais representativa (Santos, 2011).

Carvalho Ibérico (Portugal e Espanha)

Os solos ricos e o clima mediterrânico são ideias para a produção de *Q. pedunculado*, contudo é o *Q. pyrenaica* o que predomina na maior parte das florestas (Santos, 2011). De acordo com De Coninck et al. (2006), os vinhos conservados em contacto com aparas de madeira de carvalho desta espécie apresentam resultados bastante positivos em termos sensoriais, ao nível da intensidade dos aromas a baunilha e a madeira, assim como em termos da apreciação global. Ainda de acordo com estes autores, este efeito positivo perspectiva que esta espécie de carvalho existente em Portugal pode ter uma boa aptidão para a sua utilização na conservação dos vinhos.

Carvalho Americano

Dentro do género *Quercus*, o carvalho Americano tem o dobro do teor em β -metil- γ -octalactona (compostos aromáticos com descritores sensoriais a coco) e os seus isómeros *cis* e *trans*. Relativamente às suas propriedades físico-mecânicas apresenta menor porosidade e permeabilidade (Kamio, 2012). Esta madeira é das mais pobres em compostos fenólicos, encontrando-se vinhos mais suaves no final do estagio (Santos, 2011).

As espécies Americanas têm um potencial aromático maior do que o carvalho Europeu, devido ao seu alto teor em *cis/trans* isómeros de β -metil- γ -octalactona (Jordão et al. 2005; Jordão 2007). O carvalho branco Americano é facilmente identificado pela baixa quantidade de compostos fenólicos extraíveis, e pelo elevado teor de β -metil-octalactona e ainda a presença de dois isómeros de 3-oxo-retro-a-ionol. A quantidade de extraíveis de β -metil- γ -octalactona no carvalho branco Americano é por vezes tão excessiva que pode ter uma influencia negativa no aroma da

vinho, caso não sejam controlados os processos de elaboração das barricas de carvalho, assim como os tempos de estágio dos vinhos nas barricas (Chatonnet e Dubourdieu, 1998).

2.3.3. A tosta\queima da madeira

O tratamento térmico ao qual a madeira é submetida, é realizado sobre as aduelas com o objetivo de assegurar dois aspetos fundamentais: por um lado permitir a vergatura das aduelas e como tal possibilitar a obtenção da forma final das barricas e por outro, levar a modificações da estrutura física e da composição química da madeira (figura 5). Com o aquecimento, ocorre uma alteração da plasticidade das fibras da madeira, tornando esta moldável e consequentemente permitir/facilitar a vergatura das aduelas. Segundo Chatonnet e Boidron (1989), o aquecimento deverá ter uma duração de 20 a 30 minutos, devendo ainda se proceder a um humedecimento periódico da madeira (Matricardi e Waterhouse, 1999).



Figura 5 - A vergatura das aduelas e a tosta realizada durante o fabrico das barricas.

(fotos: Jordão 2009)

Sob o ponto de vista enológico, a submissão da madeira à queima produz um conjunto de alterações ao nível da composição química da mesma, que serão essenciais para conferir as características físico-químicas e sensoriais próprias dos vinhos conservados em barricas de madeira.

Em termos práticos, o controlo desta operação, reveste-se de alguma complexidade, visto que o controlo dos diferentes níveis de queima (baseados no binómio tempo/temperatura) assentar muita das vezes em algum empirismo. Porém os níveis de queima são definidos usualmente em 3 níveis: queima ligeira, média e forte.

Os elementos químicos que compõem a madeira de carvalho, nomeadamente a celulose, a hemicelulose, as lenhinas e outros compostos extraíveis, quando submetidos a uma elevada temperatura durante um dado intervalo de tempo, apresentam uma termodegradação, surgindo pois um conjunto diversificado de novos produtos resultantes dessa decomposição. Muito dos novos produtos de degradação, assumem um papel preponderante não só na ‘nova’ composição química da madeira, mas também em termos enológicos, na capacidade desses novos produtos formados ao migrarem da madeira para o vinho e poderem determinar fortemente as características físico-químicas e sensoriais destes. Segundo Cadahía et al. (2001), a operação de queima será a fase da produção de barricas de madeira, que mais afecta a composição química desta e conseqüentemente as características sensoriais dos vinhos conservados em madeira. Por outro lado, com esta operação ocorre ainda uma alteração da estrutura da madeira, tornando mais fácil a acessibilidade dos solventes e conseqüentemente uma maior facilidade em se proceder à extracção dos seus componentes (Fengel e Wegener, 1989; Hillis, 1984; Monties, 1987; Vivas, 2002).

Dentro dos vários polímeros presentes na madeira, os mais termosensíveis, são as hemiceluloses, resultando daí a formação e acumulação do furfural durante a operação de queima (Hillis, 1984; Gregorcic et al. 1994; Masson et al. 1996; Cadahía et al. 2001; García-Berro et al. 2003). No que diz respeito à celulose, constata-se que esta apresenta uma maior resistência à temperatura, sendo a partir dos 200 °C que esta apresenta uma degradação (Fengel e Wegener, 1989), resultando a formação de alguns compostos, caso do metil-5-furfural e do 5-hidroxi metilfurfural (Chatonnet, 1999; Cadahía et al. 2001a; Vivas, 2002; García-Berro et al. 2003).

No caso da lenhina, a sua degradação durante a operação de queima é ainda um importante aspecto a considerar. Assim, da sua degradação formam-se diversos fenóis voláteis como sejam, o eugenol e o guaiacol (Chatonnet, 1995; García-Berro et al. 2003) e ainda aldeídos benzóicos, com especial destaque para a vanilina e o seringaldeído (Gimenez-Martinez et al. 1996; Hale et al. 1999).

As lactonas encontram-se sob a forma de dois isómeros, a *cis* e a *trans* β-metil-γ-octalactona. Os teores destes compostos ao longo do processo de queima aumentam, nomeadamente a *cis*-β-metil-γ-octalactona, apresentando no entanto um decréscimo para valores de temperatura excessivamente elevados. De salientar ainda, que mesmo na madeira não ‘queimada’ é possível encontrara os dois isómeros da lactona, embora em pequenas quantidades (Chatonnet et al. 1999; Pérez-Prieto et al. 2001).

No que diz respeito ao teor em taninos elágicos, constata-se que estes compostos se encontram em quantidades mais elevadas nas madeiras não queimadas, relativamente aos valores doseados nas madeiras após a queima. É geralmente aceite que a operação de queima induz a uma

degradação dos taninos elágicos presentes na madeira levando pois a uma redução dos seus teores (Matricardi e Waterhouse, 1999; Hale et al. 1999; Cadahía et al. 2001b; Jordão et al. 2007).

2.4. Influência da conservação em barrica de madeira nas características dos vinhos brancos

No processo de envelhecimento, os vinhos estão sujeitos a um conjunto vasto de alterações. Do envelhecimento, resultam vinhos com cores mais elegantes e estáveis, um aroma mais complexo e com um melhor sabor, devido à perda das sensações de adstringência e de amargor (Puech et al. 1999; Ortega-Heras et al. 2004).

No caso concreto dos vinhos brancos, estes adquirem tonalidades mais escuras que podem passar por várias tonalidades de amarelo até atingirem (em casos de oxidações excessivas) uma tonalidade amarelo\acastanhado. Os vinhos mais amarelados, geralmente são os que estagiam em barricas e\ou por mais tempo em contacto com as leveduras da fermentação (*sur lies*), para ganhar complexidade aromática (Bocca, 2013). Em termos de aroma e de sabor, a maturação ou estágio em barricas (após a fermentação) provoca nos vinhos brancos uma redução da acidez e um ganho na maciez, elegância e de sabores típicos a baunilha, manteiga e amêndoas. A fermentação em barricas também produz vinhos mais encorpados e aveludados (Arruda, 2010). Em todo o caso, não existem muitos estudos sobre a fermentação e conservação dos vinhos em barricas de madeira, pelo que a existência de estudos nesta área ainda é reduzido e em particular quando se utilizam vinhos elaborados a partir de castas Portuguesas.

Roque (1996), ao estudar um vinho branco do Douro, verificou que o vinho fermentado em madeira apresentou um teor alcoólico, pH e teor em álcoois superiores mais elevados do que o vinho fermentado em cubas de inox. Por outro lado, Teixeira (2012), com vinhos brancos provenientes das castas Malvasia Fina e Gouveio verificou que a acidez total também foi sempre maior nos vinhos fermentados em barricas de madeira em comparação com os vinhos fermentados em cubas de aço inoxidável, independentemente da casta utilizada. Verificou ainda que vinhos fermentados em barricas de madeira possuíam valores mais altos de compostos fenólicos, totais, flavonóides e não-flavonóides. Em termos de cor, apresentavam ainda uma cor mais amarelada. Previamente, Liberatone et al. (2010) também obtiveram resultados em que mostraram que o vinho fermentado em barricas teve uma maior concentração de álcoois superiores e ésteres comparativamente aos fermentados em cubas de aço inoxidável.

Ibern-Gómez et al. (2001), num trabalho em que compara as diferenças de carácter fenólico entre dois tipos de vinificação de vinhos brancos, refere que a complexidade no *flavour* dos vinhos é um factor de qualidade. Os mesmos autores dizem também que, tecnologicamente, uma forma de

enriquecer os vinhos com novos sabores e aromas é através da sua fermentação em barricas de carvalho, pois permite que estes adquiram, por exemplo, composto fenólicos voláteis e não voláteis que vão contribuir para a sua melhoria organoléptica.

Ainda na década de 90 do século XX, Laureano et al. (1998), referem que a casta é um factor importante a ter em consideração para a determinação do tempo óptimo de estágio dos vinhos brancos em barricas de madeira. Segundo estes autores, no caso dos vinhos elaborados a partir da casta branca Arinto, a conservação em barricas até 80 dias beneficia nitidamente os vinhos produzidos a partir desta casta, relativamente aos mesmos conservados em inox.

Alguns autores (Chatonnet et al. 1992; Towe e Waterhouse, 1996; Pérez-Coello et al. 2000), referem também o facto das condições de fermentação contribuírem para as características organolépticas dos vinhos, no caso desta ser realizada em barricas de madeira de carvalho. Ainda de acordo com os mesmos autores, tal facto advém, das paredes das leveduras serem capazes de fixar alguns dos compostos voláteis cedidos pela madeira. Tais resultados, são bastante evidentes e determinantes nas características sensoriais de alguns vinhos brancos fermentados total ou parcialmente em barricas de madeira. Embora em menor número, alguns autores têm também estudado o impacto da utilização de diferentes espécies de barricas de madeira de carvalho que não de origem Francesa e Americana na fermentação e conservação dos vinhos brancos (Herjavec et al. 2007), assim como na utilização de barricas de madeira de acácia (Kozlovic et al. 2010).

Sabendo-se que o conjunto de substâncias extractáveis das barricas são finitas, a quantidade destes compostos e a sua taxa de extração diminuí com a sucessiva utilização ao longo dos anos. O tempo de contacto entre vinho e a madeira é extremamente importante, sendo que alguns compostos do vinho aumentam com o tempo enquanto outros passam por transformações químicas e bioquímicas (Garde-Cerdan et al. 2002; Pérez-Prieto et al. 2003; Cerdan e Ancin-Azpilicueta, 2006).

A conservação dos vinhos utilizando barricas de madeira nova ou usada, é ainda um aspecto a ter em consideração, nas características químicas e sensoriais dos vinhos. Tal facto, é no entanto um aspeto importante, visto que em termos enológicos a utilização de barricas novas e usadas é uma prática muito utilizada no dia-a-dia por parte dos enólogos e das empresas. De acordo com Salinas et al. (1996), os vinhos conservados em barricas de madeira nova apresentam maiores qualidades organolépticas, relativamente aos mesmos vinhos conservados em iguais madeiras mas, já usadas. Ao estudar a influência da utilização das barricas novas e com um ano de utilização nos teores de compostos voláteis presentes nos vinhos, Cerdán e Azpilicueta (2006), constataram que os compostos que mais são afectados pelo grau de utilização das barricas, são

por ordem decrescente, os aldeídos furânicos, os alcoóis, os aldeídos fenólicos e as lactonas. De acordo ainda com Ancín et al. (2004), existe de uma relação entre os teores de sulfuroso presente em soluções modelo de vinhos e a extração de alguns compostos voláteis a partir da madeira. Assim, estes autores verificaram que esta influência é particularmente sentida na extração do 5-hidroximetilfurfural, da vanilina e do seringaldeído.

3. Referencias bibliográficas

- Alañón M., Castro-Vasquez L., Díaz-Maroto M., Hermosín-Gutiérrez I., Gordon M., Pérez-Coello M. (2011). Antioxidant capacity and phenolic composition of different woods used in cooperage. *Food Chem.* 128: 997-1002.
- Ancín C., Garde T., Torrea D., Jimenez N. (2004). Extraction of volatile compounds in model wine from different oak woods. Effect of SO₂. *Food. Res. Int.* 37: 375-383.
- Apetrei I.M., Rodriguez-Méndez M.L., Apetrei C., Nevares I., Del Álamo M., de Saja J.A. (2012). Monitoring of evolution during red wine aging in oak barrels and alternative method by means of an electronic panel test. *Food Res. Int.* 45: 244-249.
- Aquino F. (2004). Determinação de compostos fenolicos em extratos de *Amburana cearensis* (Fr. All.) A.C. Smith e em aguardentes de cana envelhecidas do Ceará, *Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará*, 93 págs.
- Arruda C. (2010). Vinho & Madeira, *Revista Verdemar*, n 21, pp. 100-101.
- Asen S., Stewart R.N., Norris K.H. (1972). Copigmentation of anthocyanins in plantissues and its effect on color. *Phytochemistry* 11, 1139-1144.
- Bakowka A., Kucharska A.Z., Oszmianski J. (2003). *J. Food Chem.* 81: 349-355.
- Baranac J.M., Petronovic N.A., Dimitri-Maarkovic J.M. (1996). Spectrophotometric study of anthocyan copigmentation *J. Agric. Food Chem.* 44: 1333-1336.
- Belchior A.P. (1995). Tecnologias de utilização de madeiras no envelhecimento de aguardentes e vinhos 77 p. Instituto Nacional de Investigação Agraria - Estação Vitivinícola Nacional, Dois Portos.
- Belchior A.P., Caldeira I., Tralhão G., Costa S., Lopes C., Carvalho E. (1998). Incidência da origem e queima da madeira de Carvalho (*Quercus pyrenaica*, *Q. robur*, *Q. sessiliflora*, *Q. alba*/ *Q.stellada* + *Q. lyrada*/*Q. bicolor*) e de castanho (*C. sativa*) em características físico-químicas e organolepticas de aguardentes Lourinhã em envelhecimento. *Ciência Téc. Vitiv.* 13: 71-105.
- Bocca P. (2013). Ver o vinho, "Sabor & Saber". <http://colunasaboresaber.net/2013/05/26/ver-o-vinho/>.
- Böhm J. (2007). Portugal vitícola, o grande livro das castas – Chaves Ferreira Publicações.
- Boidron J.N., Chatonnet P., Pons M. (1988). Influence du bois sur certains substances odorantes des vins. *Connaiss. Vigne Vin* 22: 275-294.
- Bravo L. (1998). Chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutrition Reviews* 56: 317-333.

- Bravo M. (2008). Caracterização química e funcional de vinhos Moscatel Portugueses, *Dissertação de Doutoramento em Farmácia, Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa*, 428 págs.
- Cabrita M.J., Barrocas Dias C., Costa-Freitas A.M. (2011). Phenolic acids, phenolic aldehydes and furanic derivatives in oak chips: American vs. French oaks. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 32: 2014-210.
- Cabrita M.J., Garcia R., Martins N., Silva M., Freitas A. (2012). Gas chromatography in analysis of compounds released from wood into wine. In advanced gas chromatography- progress in agricultural, biomedical and industrial applications, ed. Mustafa Ali Mohd, 185-209. ISBN: 978-953-51-0298-4. Intech: Intech, Publication.
- Cadahía E., Fernández de Simón B., Jalocha J. (2003). Changes in volatile compounds in Spanish, French, and American oak wood after natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* 51: 5923-5932.
- Cadahía E., Fernández de Simón B., Poveda P., Sanz M. (2008). Utilización de *Quercus Pyrenaica* Willd. de Castilla y León en el Envejecimiento de Vinos. Comparación con Roble Francés y Americano; INIA: Madrid, pp 1-130.
- Cadahía E., Fernández de Simón B., Sanz M., Poveda P., Colio J. (2009). Chemical and chromatic characteristics of tempranillo, cabernet sauvignon, and merlot wines from DO Navarra aged in Spanish and French oak barrels. *Food Chem.* 115: 639-649.
- Cadahía E., Fernández de Simón B. (2004). Utilización del roble español en el envejecimiento de vinos. Comparación con roble francés y americano; INIA: Madrid pp 1-136.
- Cadahía E., Muñoz L., Fernández de Simón B., García-Vallejo M. C. (2001a). Changes 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 woods during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* 49: 3677-3684.
- Cadahía E., Fernández de Simón B., Muñoz A.M., Muino I. (2010). Tannins and off-flavours in relation to the wood selection and processing in the oak alternative production. *Proceedings of 33rd OIV World Congress of Vine and Wine*.
- Caldeira I., Clímaco M.C., Bruno de Sousa R., Belchior A.P. (2006). Volatile composition of oak and chestnut wood used in brandy ageing: Modification induced by heat treatment. *J. Food Eng.* 76: 202-211.
- Camara J.S., Alves M.A., Marques J.C. (2006). Changes in volatile composition of Madeira wines during their oxidative ageing. *Anal. Chim. Acta* 563: 188-197.

- Canas S., Conceição M.L., Spranger M.I., Belchior A.P. (2000). 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.
- Carvalho A. (1996). Madeiras Portuguesas. Estrutura anatómica, propriedades, utilizações. Vol. I, 340 pp. Instituto Florestal Nacional (ed.).
- Carvalho A. (1997). Madeiras Portuguesas. Estrutura anatómica, propriedades, utilizações. Vol. II, 415 pp. Instituto Florestal Nacional (ed.).
- 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 Tec. Vitiv.* 13: 71-105.
- Cerdán T.G., Azpilicueta C.A. (2006). Effect of oak barrel type on the volatile composition of wine: Storage time optimization. *Lebens. Wiss. Technol.* 39: 199-205.
- Chatonnet P., Boidron J.N. (1989). Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 1ere partie: Définition des paramètres thermiques de la chauffe des fûts en tonnellerie. *Conn. Vigne Vin* 23: 77-87.
- Chatonnet P., Boidron J.N., Pons M. (1990). Élevage des vins rouges en fûts de chêne: évolution des certains composés volatils de leur impact aromatique. *Sci. Aliments* 10: 565-587.
- Chatonnet P., Dubordieu D., Boidron J.N. (1992). Incidence des conditions de fermentation et d'élevage des vins blancs secs en barriques sur leur composition en substances cédées par le bois de chêne. *Sci. Aliments* 12: 665-685.
- 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. 268 pp.
- Chatonnet P., Dubourdiou 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. *Am. J. Enol. Vitic.* 49: 79-85.
- Chatonnet P., Cutzach I., Pons, M., Dubourdiou D. (1999). Monitoring toasting intensity of barrels by chromatographic analysis of volatile compounds from toasted oak wood. *J. Agric. Food Chem.* 47: 4310-4318.
- Chinnici F., Natali N., Sonni F., Bellachioma A., Riponi C. (2011). Comparative changes in color features and pigment composition of red wines aged in oak and cherry wood casks. *J. Agric. Food Chem.* 59: 6575-6682.
- Citron G. (2005). Uso del legno in enologia: specie botaniche utilizzate, anatomia e classificazione. *L'Informatore Agrario* 59: 69-72.

- Clímaco M.C. (1987). Efeitos do envelhecimento composição aromática e na qualidade de vinhos tintos 147 pag. INIA-EVN, Dois Portos.
- Clímaco M.C., Duarte F.L. (1992). Estudo comparativo de diferentes modalidades de envelhecimento de vinhos tintos: aspectos organolepticos. II *Simpósio de Viticultura do Alentejo*. 347-356.
- Clímaco M.C., Borralho A. (1996). Influence des technologies d'élevage dans les transformations des composants de l'arôme de vins rouges. *Oenologie* 95. 5^e *Symposium International d'Oenologie* pp:415-418. Lavoisier Tec-Doc. Paris.
- Clímaco M.C., Duarte F.L., Ribeiro-Correa P. (1997). Efeitos das tecnologias de envelhecimento em vinhos tintos do Dão. *1^o Congresso Dão em Debate*.
- Clímaco M.C., Rodrigues J. (2005). Quartolas e fragmentos de madeira de carvalho no envelhecimento de vinhos tintos. *Vida Rural* 1704: 40-41.
- De Coninck G., Jordão A.M., Ricardo-da-Silva J.M., 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* 40: 23-34.
- 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.). *Analisis* 28: 960-965.
- Drinkine J., Lopes P., Kennedy J.A., Teissedre P.-L., Saucier C. (2007). Ethylidene-bridged flavan-3-ols in red wine and correlation with wine age. *J. Agric. Food Chem.* 55: 6292-6299.
- Dubois P. (1989). Apports du fut de chêne neuf à l'arôme des vins. *Rer. Fr. Oenol.* 120: 19-24.
- Escalona E., Birkmyre L., Piggot J.R., Paterson A. (2002). Effect of maturation in small oak casks on the volatility of red wine aroma compounds. *Anal. Chim. Acta* 458: 45-54.
- Fengel D., Wegner G. (1989). Wood chemistry, ultrastructure and reactions. Walter de Gruyter (Ed.), Berlin, 612 pp.
- Fernández de Simón B., Cadahía E., Conde E., García-Vallejo M.C. (1996). Low molecular weight phenolic compounds in Spanish oakwoods. *J. Agric. Food Chem.* 44: 1507-1511.
- Fernández de Simón B., Cadahía E., Conde E., García-Vallejo, M.C. (1999a). Ellagitannins in woods of Spanish, French and American oaks. *Holzforschung* 53: 147-150.
- Fernández de Simón B., Cadahía E., Conde E., García-Vallejo M.C. (1999b). Evolution of phenolic compounds in Spanish oak wood during natural seasoning. First results. *J. Agric. Food Chem.* 47: 1687-1694.
- Fernández de Simón B., Sanz M., Cadahía E., Poveda P., Broto M. (2006). Chemical characterization of oak heartwood from Spanish forests of *Quercus pyrenaica* (Wild.).

- ellagitannins, low molecular weight phenolic, and volatile compounds. *J. Agric. Food Chem.* 54: 8314-8321.
- Fernández de Símon B., Estreruelas E., Muñoz Á.M., Cadahía E., Sanz M. (2009). Volatile compound in acacia, chestnut, cherry, ash, and oak woods, with a view to their use in cooperage. *J. Agric. Food Chem.* 57: 3217-3227.
- Fernández de Símon B., Muiño I., Cadahía E. (2010). Characterization of volatile constituents in commercial oak wood chips. *J. Agric. Food Chem.* 58: 9587-9596.
- Fernández de Simon B., Sanz M., Cadahía E., Martínez J., Esteruelas E., Muñoz A.M. (2014). Polyphenolic compounds as chemical markers of wine ageing in contact with cherry, chestnut, false acacia, ash and oak wood. *Food Chem.* 143: 66-76.
- Feuillat F., Huber F., Keller R. (1992). Mise au point sur: la notion de grain utilisé pour le classement des merrains de chêne. *Rev. Fr. Oenol.* 139: 65-69.
- 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. *Am. J. Enol. Vitic.* 48: 509-515.
- Feuillat F., Keller R. (1997). Variability of oak wood (*Quercus robur* L. and *Quercus petraea* Liebl.) Anatomy relating to cask properties. *Am. J. Enol. Vitic.* 48: 502-507.
- Garde-Cérdan 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 reused French oak barrels, *Aust. J. Grape Wine Res.* 8: 140-145
- García-Berro M., Mourey N., Torres M.M., Bobet R. (2003). Comparaison entre deux techniques de chauffe de barriques de chêne français sur du Chardonnay. *Rev. Fr. Oenol.* 202: 15-19.
- Gimenez-Martinez R., Serrana H.L.G., Mir M.V., Granados J.Q., Martinez 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: 441-446.
- Gortzi O., Metaxa X., Mantanis G., Lalas S. (2013). Effect of artificial ageing using different wood chips on the antioxidant activity, resveratrol and catechin concentration, sensory properties and colour of two Greek red wines. *Food Chem.* 141: 2887-2895.
- Gregorcic A., Kocjancic M., Tercelj D., Pajk I. (1994). Der Gehalt an einigen aromatischen Substanzen von in Eichenfässern verschiedener Arten (*Quercus petraea* und *Quercus robur*) ausgebauten Weinen. *Mitt. Klosterneuburg* 44: 49-56.

- 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.
- Haluk J.P., Irmouli M. (1998). The fixed polymer constituents in cooperage oak: cellulose, hemicelluloses and lignin. *J. Sci. Tech. Tonnellerie* 4: 43-82.
- Herjavec S., Jeramol A., Da Silva A., Orlic S., Redzepovic R. (2007). The quality of white wines fermented in Croatian oak barrels. *Food Chem.* 100: 124-128.
- Hillis W.E. (1984). High temperature and chemical effects on wood stability. *Wood Sci. Technol.* 18: 281-293.
- Hillis W.E. (1989). Historical use of extractives and exudates In: Rowe JW (ed) Natural products of woody plants. Springer, Berlin Heidelberg New York pp1-13.
- Iber-Gómez M., Andrés-Lacueva C., Lao-Luque C., Buxaderas S., Torre-Boronat M.C. (2001). Differences in phenolic profile between oak wood and stainless steel fermentation in white wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 52: 159- 164.
- Jindra J.A., Gallender J.F. (1987). Effect of American and French oak barrels on the phenolic composition and sensory quality of Seyval blanc wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 38: 133-138.
- Johnson H. (1971). The world Atlas of Wine. 272pp. Mitchell Beazley, London.
- Jordão A.M., Ricardo da Silva J.M., Laureano O. (2005). Comparison of volatile composition of cooperage oak wood of different origins (*Quercus pyrenaica* vs. *Quercus alba* and *Quercus petraea*). *Mitt. Klosterneuburg* 55: 31-40.
- Jordão A.M., Ricardo da Silva J.M., Laureano O. (2006). A utilização da madeira de carvalho na enologia e o seu impacto nas características físico-químicas e sensoriais dos vinhos. *Enologia- Revista da Associação Portuguesa de Enologia* 47/48: 25-38
- Jordão A.M., Ricardo da Silva J.M., 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.
- Joudes M., Michel J., Saucier C., Quideau S., Teissedre P.L. (2011). Identification amounts and kinetics of extraction of C-glucosidic ellagitannins during wine aging in oak barrels or in stainless steel tanks with oak chips. *Anal. Bioanal. Chem.* 401: 1531-1539.
- Kamio X. (2012). A escolha da barrica (II), oenoblog, disponível em: <http://www.oenoblog.info/pt/2012/03/la-eleccion-de-la-barrica-ii/>.
- Kadim D., Mannheim C.H. (1999). Kinetics of phenolics extraction during ageing of model wine solutions and white wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 50: 33-39.
- Koslovic G., Jeromel A., Maslov L., Pollnitz A., Orlic S. (2010). Use of acacia barrique barrels- influence on the quality of Malvazica from Istria Wines. *Food Chem.* 120: 698-702.

- Laureano O., Ricardo-da-Silva J.M., Sousa I. (1998). Fermentação e conservação de vinhos brancos varietais em madeira. *Actas do 4º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo* 2: 81-88.
- Liao H., Cai Y., Haslam E. (1992). Polyphenol interactions. anthocyanins: co-pigmentation and colour changes in red wines. *J. Sci. Food Agric.* 59: 299-305.
- Liberatore M.T., Pati S., Nobile M.A.D., Notte E.L. (2010). Aroma quality improvement of Chardonnay white wine by fermentation and ageing in barrique on lees. *Food Res. Int.* 43: 996-1002.
- Loureiro V. (2002). Os melhores vinhos de Portugal – Guia Repsol, Edição Repsol.
- Keller R. (1987). Différentes variétés de chênes et leur répartition dans le monde. *Conn. Vigne Vin* 21: 191-229.
- MAyson R. (2005). Os vinhos e vinhas de Portugal – Publicações Europa-América, Lda.
- Masson G., Puech J.-L., Moutounet M. (1996). Composition chimique du bois de chêne de tonnellerie. *Bulletin de l'O.I.V.* 785-786 : 634-657.
- Masson G., Baumes R., Puech J.L., Razungles A. (1997). Demonstration of the presence of carotenoids in wood: quantitative study of cooperage oak. *J. Agric. Food Chem.* 45: 1649-1652.
- 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.
- Monties B. (1987a). Chemical composition of oak wood: phenolic compounds and their relation with physical and chemical properties related to quality of wines and spirits. *Connaiss. Vigne Vin* 21: 39-60.
- 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. *Connaiss. Vigne Vin* 21: 169-190.
- Mosedale J.R., Charrier B., Janin G. (1996). 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., 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.
- Nobre da Veiga J.C. (1954). Tanoaria e vasilhame 259 p. Coleção A Terra e o Homem, 28 Livraria Sá da Costa, Lisboa

- Ortega-Heras M., Gonzalez-Huerta C., Herrera P., González-SanJosé M.L. (2004). Changes in wine volatile compounds of varietal wines during ageing in wood barrels. *Anal. Chim. Acta* 513: 341-350.
- Pérez-Coello M.S., González-Viñas M.A., García-Romero E., Cabezudo M.D., Sanz J. (2000). Chemical and sensory changes in white wines fermented in the presence of oak chips. *Int. J. Food Sci. Technol.* 35: 23-32.
- Perez-Magariño S., Gonzalez-SanJosé M.L. (2004). Evolution of flavanols, anthocyanins, and their derivatives during the aging of red wines elaborated from grapes harvested at different stages of ripening. *J. Agric. Food Chem.* 52: 1181-1189.
- Perez-Magariño S., Ortega-Heras M., Cano-Mozo E., Gonzalez-SanJosé M.L. (2009). The influence of oak wood chips, micro-oxygenation treatment and grape variety on colour, and anthocyanin and phenolic composition of red wines. *J. Food Compos. Anal.* 22: 204-211
- Pérez-Prieto L.J., Moya G.M., López Roca J.M., Gómez-Plaza E. (2001). Influencia del origen de la madera y del nivel de tostado sobre los compuestos aromáticos extraíbles de virutas de roble. *Enólogos* 13: 14-18.
- Pérez-Prieto L.J., López-Roca J.M., Gómez-Plaza E., (2003). Differences in major volatile compounds of red wines according to storage length and storage conditions. *J. Food Comp. Anal.* 16: 697-705.
- Pontallier P., Salagoity-Auguste M.H., Ribéreau-Gayon P. (1982). Intervention du bois de chêne dans l'évolution des vins rouges élevés en barriques. *Conn. Vigne Vin*, 16: 45-61
- Puech J.-L., Feuillat F., Mosedale J.R. (1999). The tannins of oak heartwood: Structure, properties, and their influence on wine flavor. *Am. J. Enol. Vitic.* 50: 469-477.
- Ribereau-Gayon P., Dubourdiou D., Donèche B., Lonvaud-Funel A. (1998). Handbook of enology. I: The microbiology of wine and vinification, 410-419. Wiley, New York.
- Ribéreau-Gayon P., Dubourdiou D., Donèche B., Lonvaud A. (2003). Tratado de Enología: 2. *Química del vino. Estabilización y tratamientos*. Hemisferio Sur Ed., Buenos Aires.
- Roque I. (1996). Estudo comparativo vinhos brancos do Douro fermentados em pipas de carvalho nacional e cubas de aço inoxidável. Relatório final de Estágio de Lic. em Enologia, UTAD, 87 págs.
- Salinas M.R., Alonso G.L., Navarro G., Pardo F., Jimeno J., Huerta M.D. (1996). Evolution of the aromatic composition of wines undergoing carbonic maceration under different aging conditions. *Am. J. Enol. Vitic.* 47: 134-144.
- Santos R. (2011). Estágio de um vinho tinto em barricas de madeira com diferentes tosta, provenientes da mesma tanoaria: efeitos na composição química e análise sensorial. *Tese de Mestrado*, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.

- Sanz M., Cadahía E., Esteruelas E., Muñoz A.M., Fernández de Simón B., Hernández T. (2010a). Phenolic compounds in cherry (*Prunus Avium*) heartwood with a view to their use in cooperage. *J. Agric. Food Chem.* 58: 4907-4914.
- Sanz M., Cadahía E., Esteruelas E., Muñoz A.M., Fernández de Simón B., Hernández T. (2010b). Phenolic compounds in chestnut (*Castanea sativa* Mill.) heartwood. Effect of toasting at cooperage. *J. Agric. Food Chem.* 56: 9631-9640.
- Sanz M., Fernández de Simón B., Esteruelas E., Muñoz A.M., Cadahía E. (2011). Effect of toasting intensity at cooperage on phenolic compounds in acacia (*Robinia pseudoacacia*) heartwood. *J. Agric. Food Chem* 59: 3135-3145.
- Sanz M., Fernández de Simón B., Cadahía E., Esteruelas E., Muñoz A.M. (2012a). LC-DAD/ESI-MS/MS study of phenolic compounds in ash (*Fraxinus excelsior* L. and *Fraxinus americana* L.) heartwood. Effect of toasting intensity at cooperage. *J. Mass Spect.* 47: 905-918.
- Sanz M., Fernández de Simón B., Cadahía E., Esteruelas E., Muñoz A.M. (2012b). Polyphenolic profile as a useful tool to identify the wood used in wine ageing. *Anal. Chim. Acta* 732: 33-45.
- 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: 447-455.
- 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: 161-166.
- Singleton V. L. (1995). Maturation of wines and spirits: comparisons facts and hypotheses. *Am. J. Enol. Vitic.* 46: 98-115.
- Smith A.L., Campbell C.L., Walker D.B., Hanover J.W. (1989). Extracts from black locust as wood preservatives: extraction of decay resistance from black locust heartwood. *Holzforschung* 43: 293-296.
- Somers T. C. (1971). The polymeric nature of wines 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 Agric.* 28: 279-287.
- Spillman P. J., Pollnitz A.P., Liacopoulos D., Skouroumounis, G.K., Sefton M.A. (1997). Accumulation of vanillin during barrel-aging of white, red, and model wines. *J. Agric. Food Chem.* 45: 2584-2589.
- Spillman P., Sefton A., Gawel R. (2004). The effect of oak wood source, location of seasoning and coopering on the volatile compounds in oak-matured wines, *Aust. J. Grape Wine Res.* 10: 216-226.

- Sudraud P. (1958). Interpretation des courbes d'absorption des vin rouges. *Annales Technologie Agricole* 7: 67-73.
- Teixeira S. (2012). Caracterização aromática e fenólica de vinhos brancos monovarietais de Malvasia-Fina e Gouveia produzidos na Região Demarcada do Douro. *Relatório Final de Estágio de Licenciatura em Ciência Alimentar*, UTAD, 40 págs.
- Towey J.P., Waterhouse A.L. (1996). The extraction of volatile compounds from French and American oak barrels in Chardonnay during three successive vintages. *Am. J. Enol. Vitic.* 47: 163-172.
- Vivas N., Glories Y., François J. (1991). Mise au point sur: l'élevage des vins rouges en fûts de chêne. *Revue des Oenologues* 62: 17-21.
- Vivas N., Glories Y. (1996). Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging. *Am. J. Enol. Vitic.* 47: 103-107
- Vivas N. (2002). Manuel de tonnellerie – à l'usage des utilisateurs de fûts. Éditions Féret, Bordeaux, France, 207 pp.
- Weeks S., Sefton M.A. (1999). Analysis of oak derived wine flavours. *Wine industry Journal* 14: 42-43.

4. Objetivos

Considerando que a opção da utilização das barricas de madeira de carvalho para a elaboração e conservação de vinhos brancos é uma tendência que nos últimos anos se tem vindo cada vez mais a verificar e em face do desconhecimento que esta opção pode ter nas características dos vinhos brancos, surgiu pois a ideia para a realização do presente trabalho. Por outro lado, a maioria dos estudos científicos que têm sido efetuados têm se centrado fundamentalmente na utilização de vinhos tintos e obviamente em menor escala na utilização de vinhos brancos.

Assim, atendendo aos aspetos acima referidos a realização do presente trabalho teve por objetivo genérico analisar o impacto da utilização de barricas de madeira de carvalho com diferentes dimensões e níveis de utilização na evolução das características fenólicas e sensoriais de um vinho branco elaborado a partir da casta Encruzado.

Neste contexto, surge o presente estudo, que seguiu duas linhas fundamentais de investigação, que à luz do conhecimento atual, não se encontram totalmente clarificados:

- 1º Contribuir para um melhor conhecimento da influencia da dimensão das barricas de madeira de carvalho (250 e 600 litros) na forma como a composição fenólica e o perfil sensorial dos vinhos brancos evolui ao longo do tempo.
- 2º Avaliar o impacto da utilização de barricas de madeira de carvalho novas e com um ano de utilização, sobre a evolução dos teores de alguns compostos fenólicos individuais e ainda nas características sensoriais.

Com o intuito de efetuar um ensaio com uma perspectiva de aplicação ao contexto do sector vitivinícola, foi delineado de forma propositada este trabalho, cuja matriz experimental foi feita à escala industrial, tendo-se para tal contato com a colaboração da empresa Casa da Passarella localizada na localidade de Lagarinhos em plena região demarcada do Dão. Com isto, pretendeu-se também obter resultados e tendências que permitissem ajudar a empresa na obtenção de resultados com um forte carácter de aplicação prático.

5. Trabalho experimental

Do trabalho experimental realizado, resultou um conjunto de resultados, que atendendo à relevância dos mesmos e ao grau de inovação se achou por bem colocar ao dispor do sector vitivinícola e da comunidade científica no geral.

Neste sentido, a componente experimental desta Tese de Mestrado é apresentada sob a forma de artigo redigido em língua inglesa e que foi submetido para publicação a uma revista científica internacional, *Journal of Science of Food and Agriculture*, indexada à base de dados científicos “ISI Web of Science” (Thomson Reutres, USA) e com um fator de impacto de 2.016 (ano de 2015). No entanto, é apresentado em Português um breve resumo do trabalho experimental e que ilustra de forma sucinta e objetiva os principais aspetos do trabalho. Saliente-se ainda, que algumas das figuras são apresentadas com ligeiras alterações em termos do seu aspeto visual relativamente à versão do artigo submetido, de forma a tornar mais acessível a análise e discussão dos resultados.

Por ultimo, de salientar que em termos parciais alguns dos resultados obtidos no presente trabalho foram ainda já apresentados em diversos congressos de carácter científico e de divulgação na área da enologia (anexo).

Efeito das dimensões das barricas de madeira de carvalho e do grau de utilização na evolução do perfil fenólico e sensorial de um vinho branco da casta Encruzado.

Resumo

Estado do conhecimento: Vários trabalhos referem a influencia de diversas tecnologias de elaboração dos vinhos nas características dos vinhos brancos. No entanto, o impacto da utilização de barricas de madeira de carvalho com diferentes níveis de capacidade e grau de utilização na evolução do conteúdo fenólico e das características fenólicas, não é habitualmente estudado. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da utilização de barricas de carvalho com diferentes capacidades e níveis de utilização na evolução dos compostos fenólicos, no índice de madeirização e no perfil sensorial de um vinho branco da casta Encruzado.

Resultados: Para os 180 dias de conservação considerados, a utilização de barricas novas de carvalho, induziram a um aumento da composição fenólica global do vinhos, incluindo vários compostos fenólicos individuais, tais como o ácido gálico e o ácido elágico, independentemente da capacidade das barricas. Tendência para um menor incremento do índice de madeirização foi detectado nos vinhos brancos conservados em barricas novas de madeira de carvalho. A evolução do perfil sensorial, mostrou diferenças só ao nível dos descritores do aroma, nomeadamente para o “aroma a madeira” e “intensidade do aroma”, sendo o vinho conservado em barricas novas de 225 litros o que apresentou resultados mais elevados.

Conclusão: Os resultados mostram que no geral, a utilização de diferentes capacidades e níveis de utilização das barricas de madeira de carvalho usadas na conservação dos vinhos brancos desempenha um papel importante na qualidade dos vinhos brancos.

5.1. Effect of oak wood barrels capacities and utilization time on phenolic and sensorial profile evolution of an *Encruzado* white wine

Running title: Effect of oak barrels capacities and utilization time on white wine evolution

Paulo Nunes ^a, Sara Muxagata ^{b,d}, Ana C. Correia ^c, Fernando M. Nunes ^d, Fernanda Cosme ^b,
António M. Jordão ^{c*}

^a Casa da Passarella Winery, 6290-093, Lagarinhos, Portugal.

^b CQ-VR, Chemistry Research Centre, University of Trás-os-Montes and Alto Douro, School of Life Science and Environment, Biology and Environment Department, Edifício de Enologia, 5001-801 Vila Real, Portugal.

^c Polytechnic Institute of Viseu (CI&DETS), Agrarian Higher School, Estrada de Nelas, Quinta da Alagoa, Ranhados, 3500-606 Viseu, Portugal.

^d CQ-VR, Chemistry Research Centre, University of Trás-os-Montes and Alto Douro, School of Life Science and Environment, Chemistry Department, 5001-801 Vila Real, Portugal.

* Corresponding author. Tel.: ++351938455249; Fax: ++351232426536

E-mail address: antoniojordao@esav.ipv.pt (António M. Jordão)

5.2. Abstract

BACKGROUND: Several works reported the influence of diverse winemaking technologies in white wine characteristics. However, the impact of the use of different oak wood barrels capacities and utilization time on the evolution of white wine phenolic content and sensorial characteristics, are not usually considered. Thus, the aim of this work was to evaluate the effect of oak wood barrels capacities and utilization time on the evolution of phenolic compounds, browning potential index and sensorial profile of ‘Encruzado’ white wine.

RESULTS: For the 180 aging days considered, the use of new oak wood barrels, induced a greater increase of global phenolic composition, including several individual compounds, such as, gallic and ellagic acid, independently of the barrel capacity. Tendency for a lesser increase of the browning potential index values was detected for white wines aged in new oak wood barrels. The sensorial profile evolution, showed significant differences only for the aroma descriptors, namely for “wood aroma” and “aroma intensity”, being white wine aged in 225 liters new oak wood barrels the highest scored.

CONCLUSION: The results show that in general, the use of different capacities and utilization time of oak wood barrels used for white wine aging could play an important role in white wine quality.

Keywords: barrel capacity, oak wood barrel, phenolic compounds, white wines, barrel utilization time, sensorial profile.

5.3. Introduction

Barrique wine production, is another currently way of wine processing. Wine maturing in toasted oak-barrels changes and emphasizes some of their chemical and sensorial characteristics. Thus, the role of wood (especially oak wood) in wine aging could be divided in three points: first, the transfer of wood compounds responsible for wine aroma and astringency; second the interaction between wood extractable compounds and wine compounds (especially phenolic compounds) changing wine chemical and sensorial characteristics; and third the slow oxidation of certain wine compounds by atmospheric oxygen which passes through wood pores resulting in wines with lesser astringency and particular color properties.¹⁻⁴ According to published studies, chemical and sensory characteristics of wine aged in oak wood barrels depends on the wine quality,⁵ species and origin of oak wood,⁶⁻⁸ seasoning time and wood toasting level.⁸ In addition, wine dissolved oxygen,⁶ ratio of wood surface area to wine volume,⁹ aging time¹⁰ and the possibility of the barrel being used¹¹ are other factors with potential influence on wine quality. However, most previous studies have been conducted with red wines from different grape varieties, such as ‘Cabernet Franc’, ‘Cabernet Sauvignon’, ‘Garnacha’, ‘Merlot’, ‘Monastrell’, ‘Tinta del País’ and ‘Syrah’^{4,12}, and not with white wines. In white wines the major polyphenols are hydroxycinnamic acids, mainly *p*-coumaric, and caffeic acid conjugated with tartaric acid. All of these phenolic compounds play an important role in white wine browning potential because they can be easily oxidized to quinones, which in turn polymerize.¹³ Moreover, several authors show, that storage conditions have a strong effect on the wine phenolic composition as a result of several modifications, mainly due to hydrolysis, oxidations and complexation, presence of light and the storage temperature.^{14,15}

In the last year’s, several works reported the influence of diverse winemaking technologies in white wine characteristics, such as, fermentation and aging in barrel on lees^{10,16} and the use of different oak wood species in white wine aging.¹⁷ This theme is particularly interesting, since the option for aging white wines in oak barrels is increasingly and widely chosen by the winemakers. However, particularly aspects concerning to the impact of different technological options (such as the use of different oak wood barrels capacities and utilization time) on the evolution of white wine phenolic content and sensorial characteristics, are not usually considered in the published research works.

Additionally, it is also important to note that the increasing demand of oak barrels caused a remarkable increase in costs due to the limited availability of materials. Therefore, a multi-year use of oak barrels is a way to reduce costs in the wine industry and obviously has a potential impact in ecological conservation of forests where the replacement of trees is not guaranteed.

Thus, the main goal of our study was to evaluate the time dependent changes during 180 days, on phenolic and sensorial profile of an ‘Encruzado’ white wine, matured in oak wood barrels with two different capacities and utilization time. Moreover, ‘Encruzado’ is a traditional Portuguese white grape variety cultivated in northeast of Portugal which in last year’s had a great commercial success in national and international markets. Thus, to the best of our knowledge, this is also the first report concerning the potential influence, of different oak wood barrels on phenolic and sensorial characteristics of ‘Encruzado’ white wines.

5.4. Experimental

5.4.1. Wine and experimental design

The white wine used in this study was produced in the vintage of 2013 in ‘Dão’ region (northeast of Portugal) from ‘Encruzado’ grape variety (*Vitis vinifera* L.). Wine was made following the classic winemaking technology procedure for white wine production from ‘Encruzado’ grapes, including a short pre-fermentative maceration, inoculation with selected yeast strain, and fermentation under controlled temperature: first in stainless steel tank (from 1080 to 1030 of density) and after (from 1030 of density until the end) in French oak barrels from *Quercus petraea* specie with medium toasting level. After the alcoholic fermentation the ‘Encruzado’ wines were aged in different oak wood barrels (different capacities and utilization time). Fig. 1 shows the experimental winemaking procedure used in this work. During the aging process, sampling was accomplished at different times (30, 90 and 180 aging days) by withdrawing and pooling liquid from different depths of the barrels to minimize wine composition variation. For each sampling point, all samples were placed in 0.350 L glass bottles, and immediately analyzed in laboratory for the several phenolic parameters considered. For sensorial analysis, wine samples were placed in 0.750 L glass bottles, sealed with crown caps, stored at 22 °C and protected from the light until sensorial evaluation. All samples were collected in duplicate.

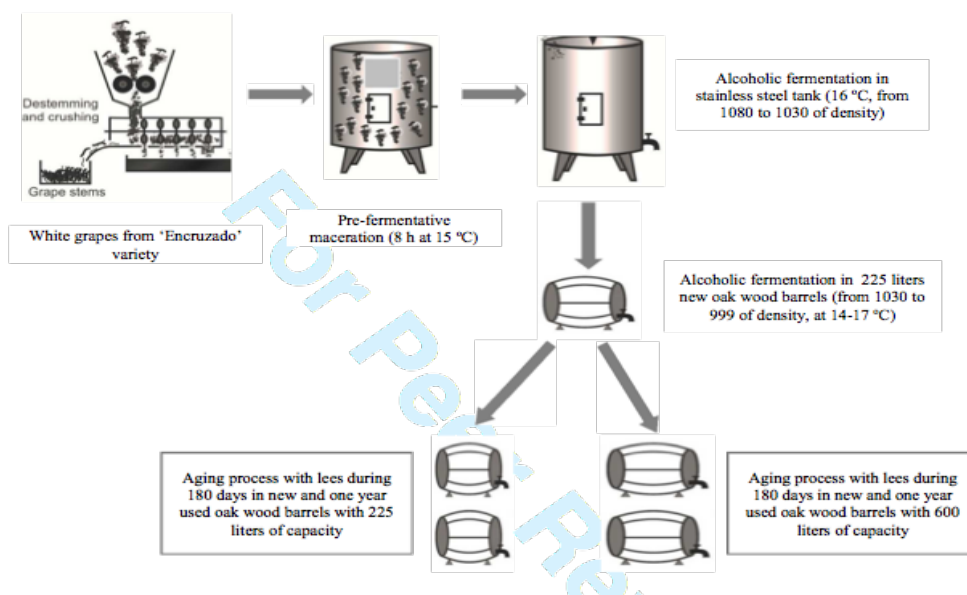


Fig. 1. Experimental winemaking procedure used in the work.

The initial general chemical characteristics of the white wine were the following: alcohol content 12.2 % (v/v), titratable acidity 5.94 g L⁻¹ (expressed as tartaric acid), volatile acidity 0.23 g L⁻¹ (expressed as acetic acid), pH 3.21, total SO₂ 134 mg L⁻¹ and free SO₂ 33 mg L⁻¹.

5.4.2. General phenolic parameters and browning potential index

Total polyphenolic content was determined according to Ribéreau-Gayon *et al.*¹⁸ while non-flavonoid and flavonoid phenols were determined as described by Kramling and Singleton.¹⁹ Color intensity was evaluated according to OIV.²⁰ Browning potential index was evaluated as proposed by Singleton and Kramling.²¹ All analyses were done in triplicate.

5.4.3. Individual phenolic compounds by HPLC

Phenolic acids and flavonoid analyses was performed by HPLC (Ultimate 3000, Dionex) with a photodiode-array detector (PDA100, Dionex) after prior concentration of wine samples 25 times by vacuum evaporation at 35 °C. The separation was performed on a reverse phase C-18 column (25 cm length, 4.5 mm diameter, 5 µm particles, ACE). Eluent A was 5% aqueous formic acid and eluent B was HPLC grade methanol. The elution conditions used were implemented according to the methodology previously described by Guise *et al.*²² Thus, the elution program was the following: 5% B from zero to 5 min followed by a linear gradient up to 65% B until 65 min and from 65 to 67 min down to 5% B. The flow was 1 mL min⁻¹ and column temperature was maintained at 35 °C during the analysis. Detection was performed from 200 to 650 nm with a sample injection volume of 25 µL. All analyses were done in triplicate.

The quantification was performed by external calibration using calibration curves obtained with standard solutions of caffeic acid, coumaric acid, ferulic acid, gallic acid, coumaric acid, (+)-catechin and ellagic acid (>95% purity) from Extra-Synthese (Genay, France). In addition, for quantification of 2-*S*-glutathionyl caffeic acid and caffeic acid ethyl ester the results were expressed as caffeic acid equivalents, while for coumaric acid ethyl ester and *p*-coumaric acid the results were expressed as coumaric acid equivalents.

The chromatographic peaks of the several individual phenolic compounds were identified according to reference data previously analyzed also by Guise *et al.*²²

5.4.4. Sensory evaluation

Each ‘Encruzado’ white wine sample was stored for 24 hours at room temperature before sensorial analysis, which was performed at 20-22 °C in a sensorial analysis room with individual booths for each expert²³ and according to standardized procedures.²⁴ All evaluations were conducted in the morning (between 10:00 and 12:00 h) by nine professional expert judges from *Dão Wine Institute* (organization that make the certification of wines produced in *Dão* region, northeast Portugal). All expert judges were previously selected and trained during 6 months considered the sensorial attributes of wines produced in the *Dão* wine region (including white wines from ‘Encruzado’ grape variety, one of the most common white grape variety from this region). During this training period several sessions were carried out in order to get a judges training about the meaning of each attribute and achieving intensity rating in a reliable way. Thus, the sensorial attributes used were the following: visual (intensity, limpidity), aroma (fruity, floral, vegetal, spice, almond, oxidation, wood, intensity, quality) and taste (acidity, body, astringency, equilibrium, persistence, quality). The judges were asked to evaluate the samples on a 1-5 quality point scale (1 being less intense and 5 more intense) for each attribute. It is important to note that these wine sensorial attributes, were selected by consensus in order to adequately describe the white wine aroma and taste sensory similarities and differences under supervision of the panel leader.

The white wine samples were tasted after 30, 90 and 180 aging days in barrels to which corresponded three wine tasting sessions. For each wine tasting session, the white wines were evaluated by comparison with each other with the same aging time. Samples were presented to the panel in tasting glasses marked with three digit numbers and in a randomized order.

5.4.5. Statistical analysis

The data are presented as mean \pm standard deviation. To determine whether there is a statistically significant difference between the data obtained an analysis of variance (ANOVA, one-way) and

comparison of treatment means were carried out. Tukey honestly significant difference (HSD, 5% level) test was applied to physicochemical data and Duncan's multiple range test (MRT) was applied to sensory data to determine significant differences between the treatments. The model was statistically significant when p values were less than 0.05. Principal component analysis and cluster analysis were performed to study the relations between oak wood barrels (different capacities and utilization time) on phenolic and sensorial characteristics of 'Encruzado' white wines after 180 aging days. All analyses were performed using Statistica 7 Software (StatSoft, Tulsa, U.S.A.).

5.5. Results and discussion

5.5.1. General phenolic parameters evolution

The evolution of total phenolic index (TPI), color intensity, flavonoid and non-flavonoid compounds from 'Encruzado' white wines aged in different oak wood barrels (different capacities and utilization time) during 180 aging days are shown in Fig. 2.

In general, for all white wines, TPI values had a slight increase during the first 90 aging days followed by a decrease of the values. After 180 aging days and independently of the oak wood barrel capacity, the significantly highest TPI values were in white wines aged in new barrels (7.10 and 6.24 AU, respectively for wines aged in new barrels of 225 and 600 liters of capacity). These results could reflect the large quantities of potential extractable substances (especially phenolic compounds) from new barrels. According to several authors,^{2,25} there are notable difference in the concentration of most individual extracted oak wood compounds from new barrels and one-used barrels. For example, after 6 months of wine aging it is possible to detect an increase until 93% of phenolic alcohols in wines aged in new barrels compared with same wines aged in one-used barrels.² In addition, the favorable rate of surface/volume of 225 liters new barrels may be also considered the origin of easier extraction of phenolic compounds, due to the improved contact between wine and wood.²⁶ This fact also contributes for the significantly higher TPI quantified in white wine aged in 225 liter barrels.

Regarding color intensity, all wines showed a slight decrease throughout the aging time, being this decrease more pronounced between 90 and 180 aging days. After 180 aging days, white wine aged in new barrels of 225 liters of capacity showed the significantly highest value for color intensity (0.08 AU) while among the other wines there were no significant differences. Previous works detected similar changes in white wine color intensity along aging time in wood barrels.¹⁴ In addition, Vivas, *et al.*²⁷ describes the formation of a diversity of new compounds resulting from the interaction between high concentration of several oak wood compounds (furanic and aldehydes) and wine (+)-catechin and their effect on the initial white wine color change. According to these

authors, wines aged in oak wood barrels showed an increase of yellow color as a consequence of the new compounds obtained from these interactions.

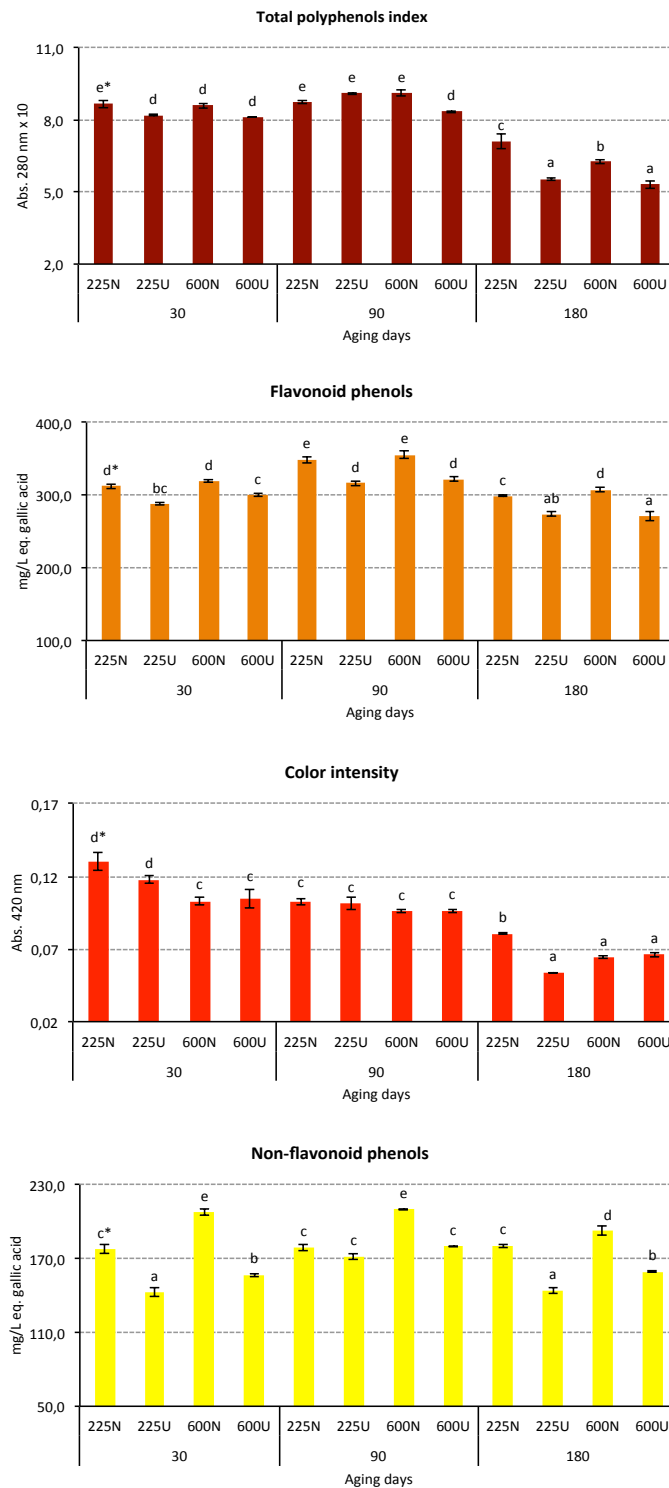


Fig. 2. Evolution of general phenolic parameters of ‘Encruzado’ white wines aged in different oak wood barrels during 180 days.

225N - wine aged in new oak wood barrel with 225 liters of capacity; 225U - wine aged in oak wood barrel with 225 liters of capacity and one year of utilization time; 600N - wine aged in new oak wood barrel with 600 liters of capacity; 600U - wine aged in oak wood barrel with 600 liters of capacity and one year of utilization time. * Data points derived for all aging days showing the same letter are not significantly different (Tukey, $p < 0.05$).

Quantitative changes in flavonoid and non-flavonoid phenols in all white wines are shown in Fig. 2. Flavonoid and non-flavonoid phenols had similar evolution during the aging time considered. Their evolution were characterized, in all white wines, by a slight oscillation during the 180 aging days considered. Such as happened for total phenols, the concentration of these phenolic compounds was significantly higher in white wines aged in new barrels than aged in barrels with one year of utilization time. For example, after 180 aging days, white wines aged in new oak wood barrels, showed 298.9 (225N wine sample) and 307.7 (600N wine sample) mg eq. gallic acid L⁻¹ of flavonoid phenols, while for white wines aged in oak wood barrels with one year of utilization time, 274.0 (225U wine sample) and 270.5 (600U wine sample) mg eq. gallic acid L⁻¹ of flavonoid phenols was quantified. Also for non-flavonoid phenols similar tendency was observed. All of these results were independently of the barrel capacity. The high values of flavonoid and non-flavonoid compounds quantified in wines aged in new oak wood barrels also corresponds to an higher extraction of individual phenolic compounds, such as, for example, gallic acid, ellagitannins and ellagic acid. Thus, all of these results show the importance of wood barrel capacity and utilization time in the quantitative phenolic extraction from oak wood to the wines.

5.5.2. Browning potential index evolution

The evolution of the browning potential index of wines aged in different oak wood barrels during 180 aging days are shown in Fig. 3.

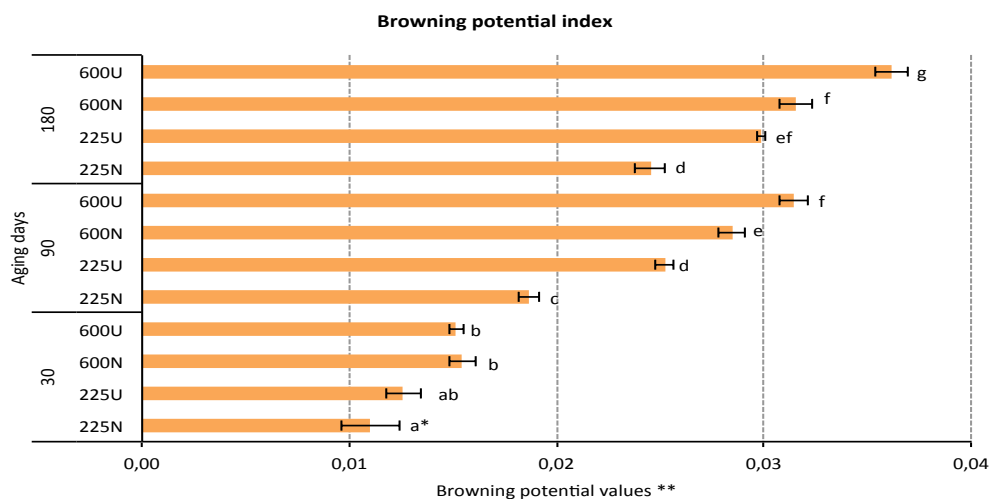


Fig. 3. Evolution of browning potential index of ‘Encruzado’ white wines aged in different oak wood barrels during 180 days.

225N - wine aged in new oak wood barrel with 225 liters of capacity; 225U - wine aged in oak wood barrel with 225 liters of capacity and one year of utilization time; 600N - wine aged in new oak wood barrel with 600 liters of capacity; 600U - wine aged in oak wood barrel with 600 liters of capacity and one year of utilization time; * Data points derived for all aging days showing the same letter are not significantly different (Tukey, $p < 0.05$); ** Difference between with and without nitrogen.

During all the aging time considered, in all wines a tendency for an increase in the browning potential index was observed. However, white wine aged in new oak wood barrel of 225 liters showed a lesser browning potential index increase over the aging time. Thus, after 180 aging days the browning potential showed in descending order the following sequence: 600U > 600N > 225U > 225N.

In white wine, one of main problems is the unstable color during aging time. In this sense, browning results from the oxidation of phenols to quinones, which in turn polymerize to form macromolecules with a typical yellow-brown hue. Thus, the oxidative browning of white wines is related to polyphenol chemical oxidation and several authors^{13,28} demonstrated, in particular, that oxidative browning of white wines was shown to be especially related to flavanol content. In addition, other studied from Es-Safi *et al.*²⁹ also demonstrated other oxidant process, converting flavonols into yellow xanthylum pigments, potentially contributing to white wine browning. Recamales *et al.*¹⁴ analyzed the effect of time and storage conditions on color evolution of white wine during 12 months of storage and detected an increase in a^* and b^* values, resulting in wine color change (from pale yellow to yellow-brown). On the other hand, it has been suggested that ellagitannins may also be involved in the oxidation mechanisms of red and white wines.³⁰ Vivas and Glories³¹ showed that ellagitannins have an important role in wine oxidation process, quickly absorbing the dissolved oxygen and facilitating the hydroperoxidation of wine constituents. Thus, ellagitanins and ellagic acid (from wood barrels, wood chips or as oenological tannins) have a protective effect against wine color changes especially due to the browning process.³² In addition, the potential highest ellagitanin content in new barrels of 225 liters, which were not measure in the present study, are also likely to contribute to the increase of potential total antioxidant capacity during wine oak maturation in new barrels of 225 liters, due to their extraction from the new oak wood barrels protecting the global phenolic composition quantified in the wines. According to several authors,^{7,33} the wines aged in contact with oak wood show significantly higher antioxidant capacity than the wines without oak wood contact. Thus, it becomes evident that extraction of these compounds (especially from new barrels) has an important role in wine phenolic compounds resistance to the oxidation process and consequently contribute for a lower browning index values of the white wines. So as can be seen in the following section, the white wine aged in new barrels of 225 liters, showed higher values of ellagic acid, and this has probably a positive effect in the lower browning index values. Jordão *et al.*³ using model wines solutions during 65 storage days observed a positive effect of oak wood extracts and ellagic acid in (+)-catechin evolution, protecting these phenolic compound against degradation over the time.

5.5.3. Flavonoids and phenolic acids evolution

Fig. 4 shows the evolution of (+)-catechin, gallic acid and ellagic acid quantified in white wines during 180 aging days.

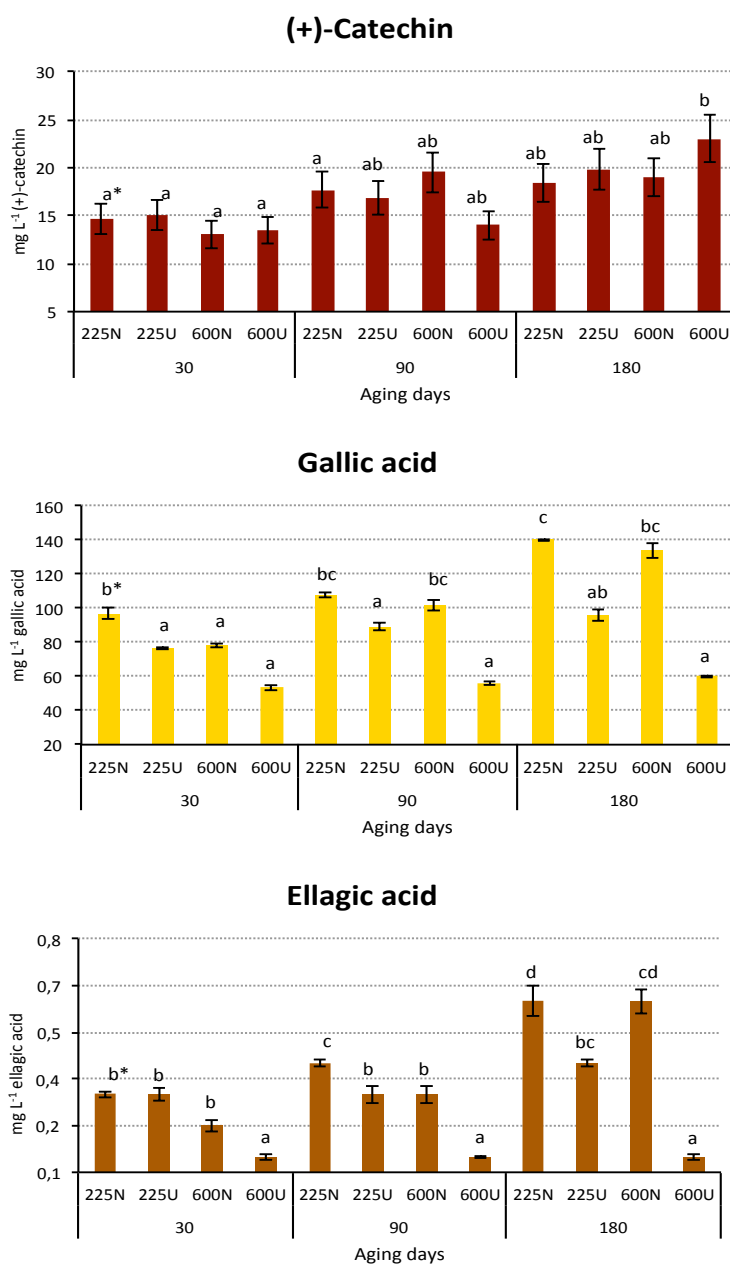


Fig. 4. Evolution of (+)-catechin, gallic acid and ellagic acid from ‘Encruzado’ white wines aged in different oak wood barrels during 180 days.

225N - wine aged in new oak wood barrel with 225 liters of capacity; 225U - wine aged in oak wood barrel with 225 liters of capacity and one year of utilization time; 600N - wine aged in new oak wood barrel with 600 liters of capacity; 600U - wine aged in oak wood barrel with 600 liters of capacity and one year of utilization time. * Data points derived for all aging days showing the same letter are not significantly different (Tukey, $p < 0.05$).

During the aging time considered, (+)-catechin showed a very slight tendency for an increase in all wines. This tendency was independently of the oak wood barrels capacity and utilization time. In

addition, during the aging time considered, (+)-catechin content was similar in all wines with the exception for the wine aged in one year used barrels of 600 liters, where the (+)-catechin content was significantly lower after 90 aging days. In addition, the use of new oak wood barrels had a positive impact on gallic acid extraction from oak wood to wine, however the barrel dimension impact, was not totally clear over the time. So, after 180 aging days (Fig. 4), the white wines aged in new barrels showed a gallic acid content that ranged from 133.7 to 140.1 mg L⁻¹ (600N and 225N wine samples, respectively) while for white wines aged in barrels with one year of utilization time, gallic acid content ranged from 60.1 to 95.6 mg L⁻¹ (600U and 225U wine samples, respectively). For ellagic acid, in general, similar tendency occurred, i.e. wines aged in new barrels had significantly higher values, while barrels with lower capacity (225 liters) seemed also to improve the concentration of ellagic acid in wines. Our data seem to confirm, partially, the results obtained by other authors¹¹ in red wines and using different barrels capacities, woods and storage conditions. These authors reported that new oak wood barrels release a higher amount of gallic and ellagic acid concentration to the wines than used oak wood barrels and the favorable rate of surface/volume of 225 liters barrels may be considered the origin of the easier extraction of gallic and ellagic acid if compared with to that in 600 liters barrels.

The evolution of several individual phenolic acids are reported in Fig. 5. With regards to the global evolution of the phenolic acids studied, in general, all of them showed a tendency for a slight increase during the aging time considered. However, for 2-S-glutathionyl caftaric acid and coutaric acid, a slight oscillation over the time was observed. It is important to note that the involvement of some of these molecules in a great number of complex reactions with other wine phenolics, with oxygen and/or the adsorption on wood surface or on lees, does not allow detecting an unequivocal trend. In the literature there are contradictory results about the evolution of several phenolic acids in white wines aged in barrels.

Thus, the very high increase in caffeic acid, ferulic acid and coumaric acid found by Karathanos *et al.*¹⁵ during the aging process in oak barrels of white wines from Asyrtiko and Chardonnay cultivars contrast with the decrease of these compounds reported by other authors¹⁶ where a decrease of the values was detected in Chardonnay wines fermented and aged in oak barrels as compared with control samples placed in stainless steel tanks.

An important factor that has to be considered is the presence of lees during the aging process, which appears to influence in some extent the content of the majority of wine phenolic compounds. The interactions between lees and polyphenols, reduced oxygen consumption, whereas polyphenols in the absence of lees consume higher oxygen amounts.³⁴ This hypothesis was corroborate by the results obtained by Recamales *et al.*¹⁴, where white wines stored in bottles (absence of oxygen) for

12 months did not exhibit an increase in several phenolic compounds, namely phenolic acids. So this phenomenon may reveal a protection that lees exert on polyphenols, which could result in lower polyphenols losses. In addition, it is important to note that in our study, all white wines aged in contact with lees and consequently, these aspects could explain the increase of the majority of the individual phenolic acids quantified. In addition, the extraction of several phenolic acids, such as caffeic and *p*-coumaric acid from oak wood could also explain the slight increase of these phenolic acids in wines during the aging time considered. Previously, Gambuti *et al.*¹¹ also reported an increase in the content of caffeic and *p*-coumaric acids in red wines aged in American, Hungarian and French oak barrels. According to these authors, the increase of such compounds can result from a combination of different phenomena: the extraction from the oak wood, the hydrolysis in wine of grape precursors hydroxycinnamoyl-tartaric acids generating caffeic and *p*-coumaric acids and finally the consumption of hydroxycinnamic acids due to the formation of pyranoanthocyanins formed by the reaction between anthocyanins and free hydroxycinnamic acids (in that case specifically of red wines).

Concerning to the potential influence, of oak wood barrels capacities and utilization time, on individual phenolic acids evolution, for the majority of the individual phenolic compounds analyzed (Fig. 5) it was not possible to detect a clear trend in their evolution during the aging time considered. This trend has been clear for coumaric and caffeic acids evolution, where during all aging time considered the values were not significantly different (except for caffeic acid for white wine aged in oak barrel of 600 liters where the values quantified were significantly lower after 30 aging days).

Similar results were obtained by De Beer *et al.*³³, which analyzed the evolution of several phenolic compounds from red wine of Pinotage grape variety during maturation on different oak barrels (news and old barrels). Thus, according to these authors, after 28 weeks, no changes were observed for caftaric, caffeic and coumaric acids in red wines aged in new and old barrels. Although we could not verify a clear trend in the evolution of individual phenolic compounds as a result of the different capacity and utilization time of oak wood barrels, for some individual compounds, namely for coumaric acid ethyl ester and caffeic acid ethyl ester, a tendency for a significantly higher content were obtained in wines aged in barrels of 225 liters of capacity. For example, after 180 aging days, white wine aged in new oak wood barrel of 225 liters of capacity showed significantly higher concentration of caffeic acid ethyl ester (7.1 mg L^{-1} eq. of caffeic acid), followed by wine aged also in oak wood barrel with the same capacity but with one year of utilization (5.3 mg L^{-1} eq. caffeic acid). In addition, for 2-*S*-glutathionyl caftaric acid, only after 30 aging days it was possible to detect significantly higher values of this compound in wines aged in new barrels of 225 liters.

Finally, for ferulic acid, the white wine aged in one year use oak wood barrel showed, in general, significantly higher values (especially for the first 30 aging days), independently of barrel capacity.

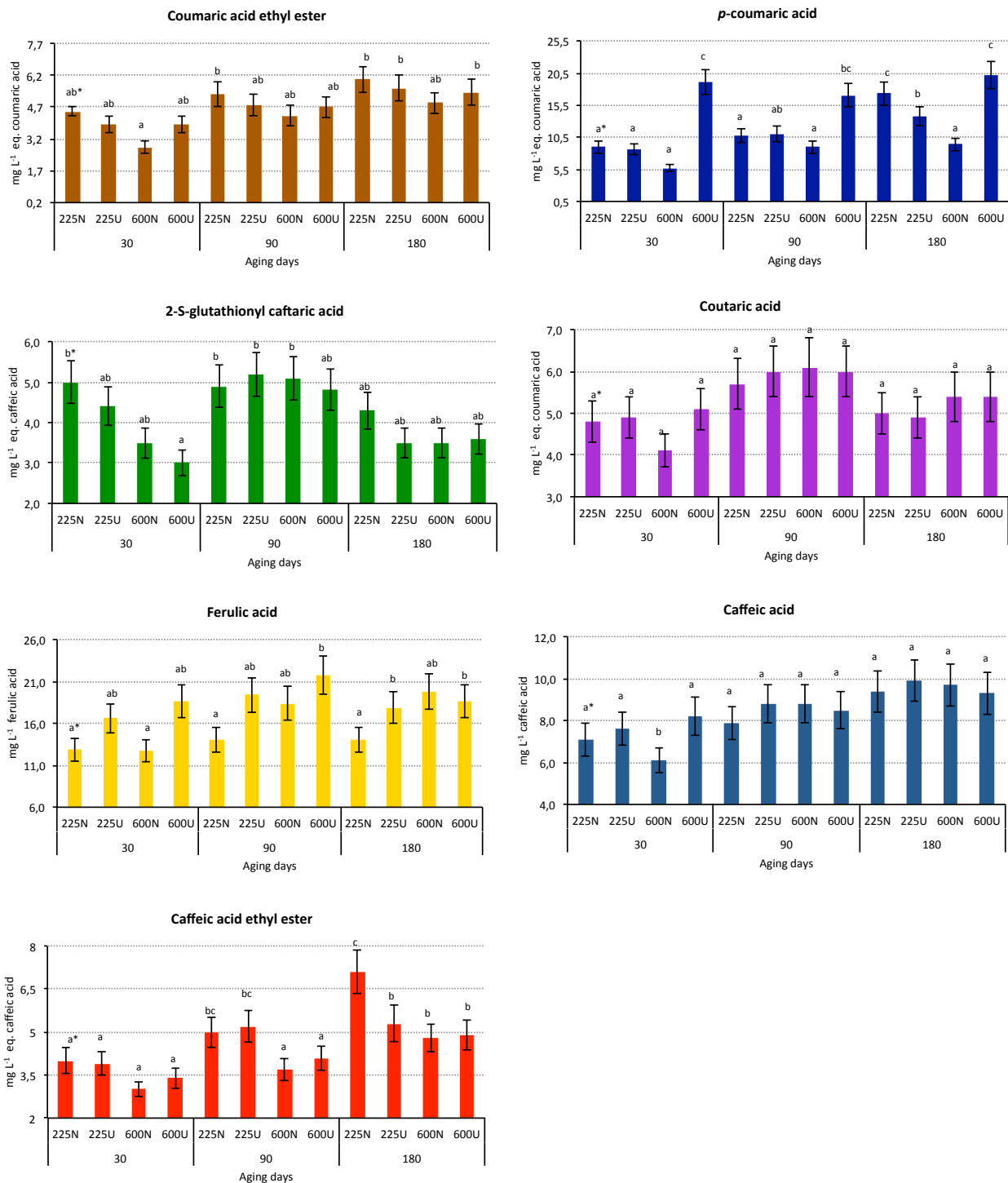


Fig. 5. Evolution of several phenolics acids from 'Encruzado' white wines aged in different oak wood barrels during 180 days.

225N - wine aged in new oak wood barrel with 225 liters of capacity; 225U - wine aged in oak wood barrel with 225 liters of capacity and one year of utilization time; 600N - wine aged in new oak wood barrel with 600 liters of capacity; 600U - wine aged in oak wood barrel with 600 liters of capacity and one year of utilization time. * Data points derived for all aging days showing the same letter are not significantly different (Tukey, $p < 0.05$).

5.5.4. Evolution of sensorial characteristics

Sensorial profile evolution of the wines aged in different oak wood barrels is presented in Fig. 6. The most marked differences during 'Encruzado' white wine evolution were related to the wine aroma descriptors ('quality', 'intensity', 'oxidative', 'almond', 'fruit', 'wood' and 'spice') and color limpidity. The majority of these differences increased throughout the aging process, especially for 'aroma intensity', 'wood', 'oxidative', and 'almond' aromas and also for 'color limpidity'. However, only for 'wood aroma' attributes the differences were statistically different during all aging time considered. According to the panel test, white wine aged in one year oak wood barrel of 600 liters of capacity showed the significantly lower punctuation for 'wood aroma' while the white wine aged in new oak wood barrel of 225 liters of capacity showed the significantly higher punctuation for these aroma attributes after 90 and 180 aging days. In addition, it was also clear that the difference for 'wood aroma' between white wine aged in one year use oak barrel of 600 liters of capacity and white wine aged in new oak barrel of 225 liters of capacity increased during the aging time studied. For the others wines (225U and 600N wine samples) intermediary scores were obtained.

After 180 aging days the white wine aged in new oak barrel of 225 liters of capacity were higher punctuated by the panel for 'aroma intensity', but lower punctuation for 'color limpidity' while for the white wine aged in one year use oak barrel of 225 liters of capacity the higher punctuation by the panel was for 'almond aroma'.

A previous study of Pérez-Prieto *et al.*¹² using a red wine from Monastrell grape variety showed that aging in oak barrel produced differences in all descriptors, especially to the aroma descriptors (intensity of vanilla and woody character). In addition, when different volumes were compared (225 and 1000 liters), significant differences were also found, again for vanilla and woody character. Finally, these authors also concluded that wines aged in 225 liters oak barrels were preferred. However, according to Gutiérrez-Afonso,³⁵ that analyzed the effect of wood in sensorial properties of white wines fermented in barrels, the difference in taste descriptors with regard to the different wines was greater than in aromas. De Coninck *et al.*¹ also in red wines aged in contact with different oak wood chips showed that only for the wood aroma descriptor a significant difference in the judge's punctuation was detected. According to several authors^{1,36} these differences probably could be explain as a result of more *trans* and *cis*- β -methyl- γ -octalactone content present in wines and specially *cis*- β -methyl- γ -octalactone that had an important role in woody character of the wines. Thus, this fact could help us to explain the significantly highest punctuation for 'wood aroma' and 'aroma intensity' in our work for white wine aged in new oak wood barrel of 225 liters of capacity.

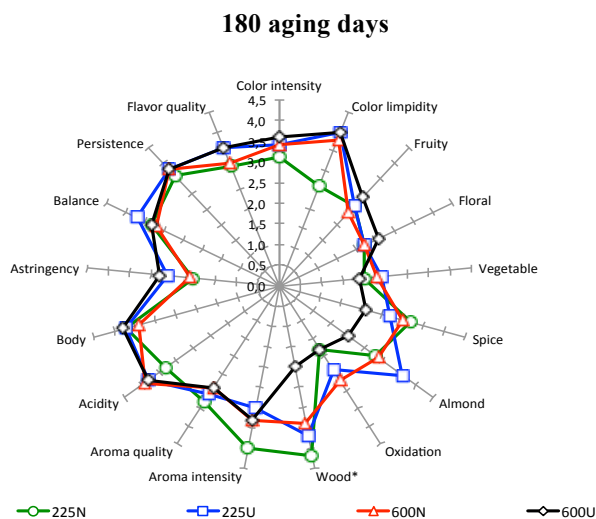
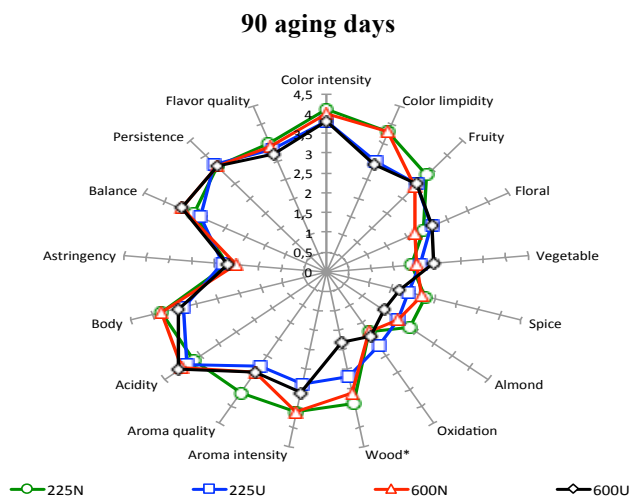
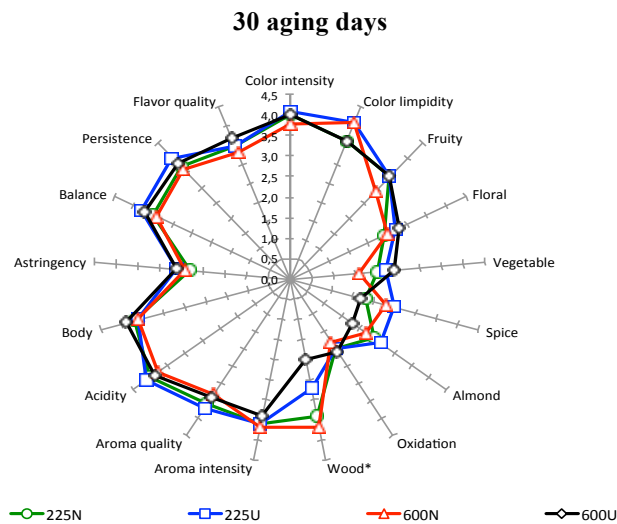


Fig. 6. Evolution of sensorial profile of ‘Encruzado’ white wines aged in different oak wood barrels after 180 aging days.

* Values with significant differences (Duncan, $p < 0.05$); 225N - wine aged in new oak wood barrel with 225 liters of capacity; 225U - wine aged in oak wood barrel with 225 liters of capacity and one year of utilization time; 600N - wine aged in new oak wood barrel with 600 liters of capacity; 600U - wine aged in oak wood barrel with 600 liters of capacity and one year of utilization time.

The potential high concentration of extractable octalactones (related to wood sensorial attributes) in new woods associated to a favorable rate of surface/volume of 225 liters oak wood barrels could be a possible reason for the high punctuation obtained for 'wood aroma' attributes.

5.5.5. Principal component analysis

To better understand the relationship between different aging conditions, phenolic composition and sensorial attributes, a principal component analysis (PCA) was performed after 180 aging days. The corresponding loading plots that established the relative importance of each variable are shown in Fig. 7A and 7B. Thus, Fig. 7A shows the relationship between the different aging conditions and the phenolic compounds analyzed after 180 aging days. The PCA showed that the first two PCs explained 81.02% of the total variance. The first PC (PC1, 55.12% of the variance), was positively correlated with the variables, (+)-catechin, coumaric acid isomer, ferulic acid and browning potential index and negatively correlated with color intensity, TPI, ellagic acid and gallic acid.

The second PC (PC2, 25.90 % of the variance) was positively correlated with coumaric acid ethyl ester and *p*-coumaric acid and negatively correlated with coumaric acid and non-flavonoid phenols. Evaluating the projection of Fig. 7A it is possible to visualize the spatial distribution of the samples evaluated concerning the phenolic compounds analyzed. After cluster analysis, one group is formed by the sample 225N 180 days and 225U 180 days; these samples are positioned in the negative side of PC1 and in the positive side of PC2, respectively. The sample 225N 180 days is characterized by higher concentration of 2-*S*-glutathionyl caftaric acid and caffeic acid ethyl ester and the sample 225U 180 days by a higher concentration of *p*-coumaric acid. The other group is formed by the sample 600U 180 days and 600N 180 days; these samples are positioned in the positive side of PC1 and in the negative side of PC2, respectively. The sample 600U 180 days is characterized by higher concentration of (+)-catechin while the sample 600N 180 days is characterized by a higher concentration of non-flavonoid phenols.

Finally, Fig. 7B shows the relationship between the different aging conditions and the sensorial attributes analyzed after 180 aging days. The PCA showed that the first component (PC1) accounted 51.51% of the total variance across the samples and the second (PC2) 32.82%, representing the first two factorial axes 84.33% of the total variance. Fig. 7B showed the spatial distribution of the samples evaluated sensory, being 'wood', 'color', 'flavor quality', 'aroma quality', 'spice' and 'astringency' the attributes that most contributed to PC1 while 'body', 'oxidation', 'vegetal' and 'almond' were the attributes that more contributed to PC2. After cluster analysis, one group is formed by the sample 600U 180 days positioned in the left side of the PCA, in the negative side of PC2, characterized by higher 'aroma intensity', 'body', 'fruity' and 'floral'

attributes. Other group is formed by sample 225N 180 days; this sample is positioned in the right side of the PCA, in the negative side of PC2, characterized by higher ‘aroma quality’ and ‘aroma intensity’ attributes. Other group formed by sample 600N 180 days and 225U 180 days, positioned in the positive side of PC2 both characterized by higher ‘vegetal’, ‘oxidation’ and ‘almond’ attributes.

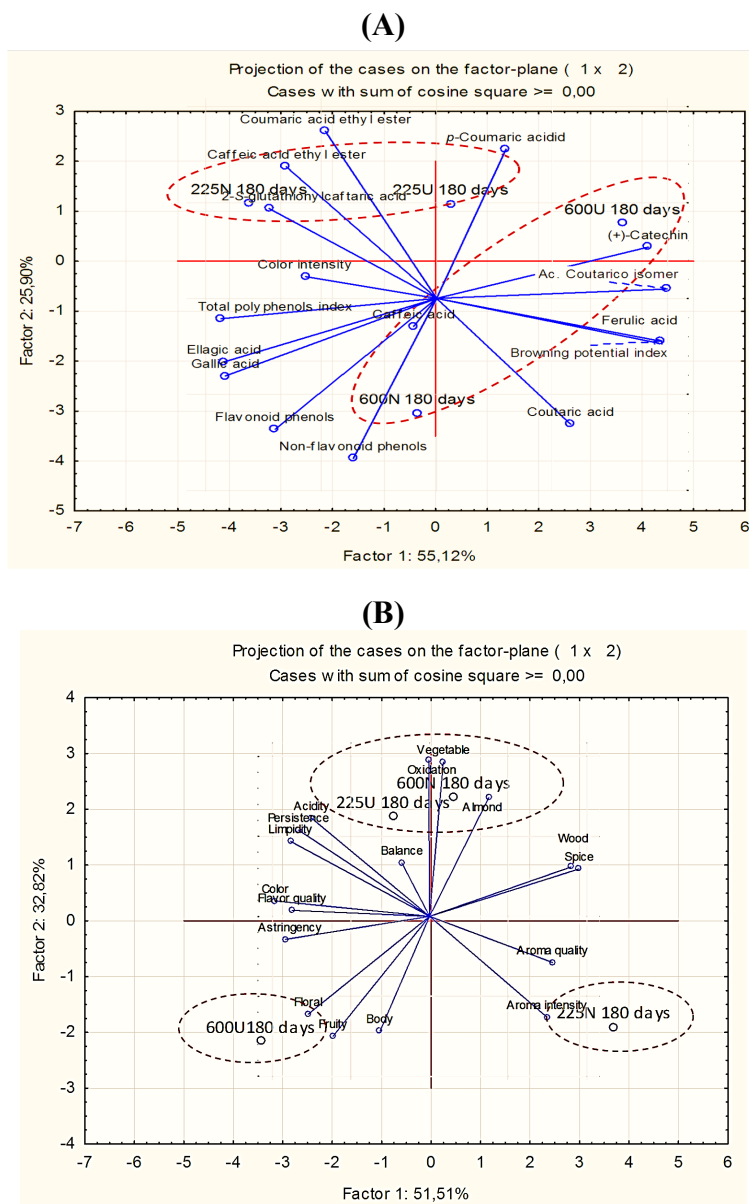


Fig. 7. Principal component analysis score plot (PC1 and PC2) for phenolic parameters (A) and sensorial parameters (B) of ‘Encruzado’ white wines aged in different oak wood barrels after 180 aging days.

225N - wine aged in new oak wood barrel with 225 liters of capacity; 225U - wine aged in oak wood

5.6. Conclusions

This study demonstrates that in general, the use of new oak wood barrels compared with the used barrels, have an important impact on the evolution of phenolic and sensorial properties of 'Encruzado' wines. These influences are, in general, more obvious when using new oak wood barrels of 225 liters, namely by increasing the majority of the global phenolic parameters, such as total polyphenolic content, flavonoid and non-flavonoid phenols and color intensity. In addition, the use of new oak wood barrels has also an important role in the extraction of some individual phenolic compounds such as gallic and ellagic acid. This fact also enhances potential resistance to the oxidation of wines when stored in new barrels compared with used barrels. However, it was not possible to detect a clear trend between the type of oak wood barrel (utilization time and capacity) on the evolution of the majority of individual phenolic acids studied. Considering the sensorial results, the use of new barrels with 225 liters of capacity has also an important impact on several sensorial attributes of 'Encruzado' wines, increasing 'wood aroma' and 'aroma intensity' attributes during the aging time.

Thus, the evidences obtained in our work indicates that the use of oak wood barrels, especially new barrels, for white wine aging have an important impact on white wine quality. This is an interesting result from a practical point of view, especially when the option for aging white wines by the use of traditional white grape varieties, such as 'Encruzado', in oak barrels is increasingly and widely chosen by the winemakers.

Acknowledgements

Authors thanks to AEB Bioquímica Portuguesa, Casa da Passarella Winery and Comissão Vitivinícola Regional do Dão for providing the technical conditions for this research work. We also thanks to the financial support provided by Research Unit in Vila Real (PEst-OE/QUI/UI0616/2014) by FCT and COMPETE.

5.7. References

1. De Coninck G, Jordão AM, Ricardo-da-Silva JM and Laureano O, 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* 40:25-34 (2006).
2. Cerdán TG and Ancín-Azpilicueta C, Effect of oak barrel type on the volatile composition of wine: storage time optimization. *Food Sci Technol* 39:199-205 (2006).
3. Jordão AM, Ricardo-da-Silva JM, Laureano O, Mullen W and Crozier A, Effect of ellagitannins, ellagic acid and some volatile compounds from oak wood on the (+)-catechin, procyanidin B1 and malvidin-3-glucoside content of model wine solutions. *Aust J Grape Wine Res* 14:260-270 (2008).

4. Izquierdo-Cañas PM, Mena-Morales A and García-Romero E, Malolactic fermentation before or during wine aging in barrels. *Food Sci Technol* 66:468-474 (2016).
5. Ortega-Heras M, González-Sanjosé ML and González-Huerta C, Consideration of the influence of ageing process, type of wine and oenological classic parameters on the levels of wood volatile compounds present in red wines. *Food Chem* 103:1434-1448 (2007).
6. Camara, JS, Alves MA and Marques JC, Evolution of oak-related volatile compounds in a Spanish red wine during 2 years bottled, after aging in barrels made of Spanish, French and American oak wood. *Anal Chim Acta* 563:189-203 (2006).
7. Gonçalves FJ and Jordão AM, Changes in antioxidant activity and proanthocyanidin fraction of red wine aged in contact with Portuguese (*Quercus pyrenaica* Willd.) and American (*Quercus alba* L.) oak wood chips. *Ital J Food Sci* 21:51-64 (2009).
8. Chira K and Teissedre P-L, Chemical and sensory evaluation of wine matured in oak barrel: effect of oak species involved and toasting process. *Eur Food Res Technol* 240:533-547 (2015).
9. Pérez-Prieto LJ, López-Roca JM, Martínez-Cutillas A, Pardo-Mínguez F and Gómez-Plaza E Extraction and formation dynamic of oak-related volatile compounds from different volume barrels to wine and their behavior during bottle storage. *J Agric Food Chem* 51:5444-5449 (2003).
10. Liberator MT, Pati S, Del Nobile MA and La Notte E, Aroma quality improvement of Chardonnay white wine by fermentation and ageing in barrique on lees. *Food Res Int* 43:996-1002 (2010).
11. Gambuti A, Capuano R, Lisanti MT, Strollo D and Moio L, Effect of aging in new oak, one-year-used oak, chestnut barrels and bottle on color, phenolics and gustative profile of three monovarietal red wines. *Eur Food Res Technol* 231:455-465 (2010).
12. Pérez-Prieto LJ, De la Hera-Orts ML, López-Roca JM, Fernández-Fernández JI and Gómez-Plaza E, Oak-matured wines: influence of the characteristics of the barrel on wine colour and sensory characteristics. *J Sci Food Agric* 83:1445-1450 (2003).
13. Cheynier VF, Rigaud J, Souquet JM, Barillère JM and Moutounet M, Effect of pomace contact and hyperoxidation on the phenolic composition and quality of Grenache and Chardonnay wines. *Am J Enol Vitic* 40:36-42 (1989).
14. Recamales ÁF, Sayago A, González-Miret ML and Hermanz D, The effect of time and storage conditions on the phenolic composition and color of White wine. *Food Res Int* 39:220-229 (2006).
15. Karathanos VT, Syrimbei C, Chiou A and Karathanos A, Evolution of benzoate derivatives and their hydroxycinnamate analogues during ageing of white wines in oak barrels. *J Food Comp Anal* 21:667-671 (2008).

16. Herjavec S, Jeramol A, Da Silva A, Orlic S and Redzepovic S, The quality of white wines fermented in Croatian oak barrels. *Food Chem* 100:124-128 (2007).
17. Kozlovic G, Jeromel A, Maslov L, Pollnitz A and Orlic S, Use of acacia barrique barrels - Influence on the quality of Malvazija from Istria wines. *Food Chem* 120:698-702 (2010).
18. Ribéreau-Gayon P, Glories Y, Maujean A and Dubourdieu D Handbook of Enology. The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments. (2nd ed.). (Vol. 2). France: Bordeaux. Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (2006).
19. Kramling TE and Singleton VL, An estimate of the non flavonoid phenols in wines. *Am J Enol Vitic* 20:86-92 (1969).
20. OIV (Organisation Internationale de la Vigne et du Vin), International Oenological Codex. Edition Officielle, Paris (2012).
21. Singleton VL and Kramling TE, Browning of white wines and an accelerated test for browning capacity. *Am J Enol Vitic* 27:157-160 (1976).
22. Guise R, Filipe-Ribeiro L, Nascimento D, Bessa O, Nunes FM and Cosme F, Comparison between different types of carboxymethylcellulose and other oenological additives used for white wine tartaric stabilization. *Food Chem* 156:250-257 (2014).
23. ISO 8589, Sensory analysis - General guidance for the design of test rooms (2007). From: <http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_ics/catalogue_detail_ics.htm?csnumber=36385>. Retrieved 20.11.2008.
24. ISO 3591, Sensory analysis-apparatus-wine-tasting glass (1977). From: <<http://www.iso.org/iso/rss.xlm?csnumber=9002&rss=detail>>. Retrieved 20.11.2008
25. Towey JP and Waterhouse AL, The extraction of volatile compounds from French and American oak barrels in Chardonnay during three successive vintages. *Am J Enol Vitic* 47:163-172 (1996).
26. Kadim D and Mannheim CH, Kinetics of phenolic extraction during aging of model wine solution and white wine in oak barrels. *Am J Enol Vitic* 50:33-39 (1999).
27. Vivas N, Bourden Nonier MF, Absalon C, Lizama Abad V, Jamet F, Vivas de Gaulejac N, Vitry C and Fouquet É, Formation of flavanol-aldehyde adducts in barrel-aged white wine - possible contribution of these products to colour. *S Afr J Enol Vitic* 29:98-108 (2008).
28. Singleton VL Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines and model systems: observations and practical implications. *Am J Enol Vitic* 38:69-76 (1987).
29. Es-Safi N, Guernevé CL, Fulcrand H, Cheynier V and Moutounet M, Xanthylum salts formation involved in wine colour changes. *Int J Food Sci Tech* 35:63-74 (2000).

30. Moutounet M, Rabier PH, Puech J-L, Verette E and Barillere J-M, Analysis by HPLC of extractable substances in oak wood. Application to a Chardonnay wine. *Sci Aliment* 9:35-51 (1989).
31. Vivas N and Glories Y, Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging. *Am J Enol Vitic* 47:103-107 (1996).
32. Roure F and Anderson G, Characteristics of oenotannins. *Aust NZ Grapegrow Winemak* 510: 49-50 (2006).
33. De Beer D, Joubert E, Marais J, Du Toit W, Fourie B and Manley M, Characterisation of Pinotage wine during maturation on different oak products. *S Afr J Enol Vitic* 29:39-49 (2008).
34. Salmon JM, Fornairon-Bonnefond C and Mazauric JP, Interactions between wine lees and polyphenols: Influence on oxygen consumption capacity during simulation of wine aging. *J Food Sci* 67:1604-1609 (2002).
35. Gutiérrez-Afonso VL, Sensory descriptive analysis between white wines fermented with oak chips and in barrels. *J Food Sci* 67:2415-2419 (2002).
36. Pérez-Prieto LJ, López-Roca JM, Martínez-Cutillas A, Pardo-Mínguez F and Gómez-Plaza E, Maturing wines in oak barrels. Effects of oak origin, volume and age of the barrel on the wine volatile composition. *J Agric Food Chem*, 50:3272-3676 (2002).

6. Considerações finais e perspectivas futuras

A realização deste trabalho experimental, permitiu em termos genéricos contribuir para a um aprofundamento da forma como a utilização das barricas de madeira de carvalho durante a conservação dos vinhos brancos, pode contribuir de forma decisiva para a qualidade final de vinhos da casta Encruzado. Tal facto foi bastante relevante, visto que a maioria dos trabalhos realizados têm se centrado na utilização de vinhos tintos. Por outro lado, tendo o trabalho e todo o delineamento experimental sido realizado a uma escala industrial (de adega) permitiu também maximizar o impacto do conhecimento gerado.

Neste contexto, pode-se considerar que foram atingidos os objetivos inicialmente propostos, sendo pois possível destacar as seguintes considerações finais:

1º A utilização de barricas novas de madeira de carvalho, nomeadamente com uma capacidade de 225 litros, induz as alterações mais marcantes para um grande número de parâmetros associados à composição fenólica dos vinhos comparativamente ao impacto da utilização de barricas com a capacidade de 600 litros (independentemente do seu nível de utilização);

2º Os vinhos brancos conservados em barricas novas tendem a apresentar uma tendência para uma maior resistência ao fenómeno da madeirização, relativamente aos mesmos vinhos, mas conservados em barricas já com algum nível de utilização. Este facto, é no entanto independente da capacidade das barricas utilizadas (225 e 600 litros);

3º Ao longo do tempo de conservação dos vinhos brancos em barricas de madeira de carvalho, foi nítida uma evolução no perfil sensorial dos vinhos, sendo de destacar que a utilização das barricas novas contribuiu para um acentuar de algumas características sensoriais associadas ao aroma, em comparação com os vinhos conservados em barricas já com um dado nível de utilização. Este aspeto realça pois a importância da necessidade de se fazer de forma periódica uma correta avaliação sensorial dos vinhos, quando os mesmos se encontram a estagiar em barricas, de modo a otimizar o seu tempo de estágio em contacto com a madeira.

Embora a realização do presente trabalho tenha permitido a obtenção de novas informações sobre o papel das barricas no estágio dos vinhos brancos, o estudo desta temática não se encontra pois claramente “fechado”.

Assim, a concretização da presente Tese, abre por certo novos horizontes sobre a necessidade de novas linhas de investigação no âmbito desta temática. Neste contexto, cabe realizar algumas perspectivas futuras de novos trabalhos com potencial realização, destacando-se, entre outros, os seguintes aspetos:

1º Aprofundar o conhecimento sobre as potencialidades dos vinhos da casta Encruzado ao nível da sua aptidão para a fermentação e estágio em diferentes barricas de madeira de carvalho de diferentes origens e espécies;

2º Analisar a potencial utilização de produtos alternativos de madeira de carvalho (vulgo aparas, chips, etc) durante a elaboração e conservação dos vinhos brancos;

3º Realizar estudos conducentes à avaliação da componente volátil dos vinhos brancos quando elaborados e/ou conservados em barricas de madeira de carvalho;

4º Avaliar a potencial utilização de outras madeiras que não de carvalho, durante a elaboração e conservação dos vinhos brancos e consequente impacto nas características físico-químicas e sensoriais destes.

As perspectivas futuras apresentadas, são só alguns exemplos das inúmeras linhas de investigação que no atual contexto do conhecimento enológico poderão ser realizadas, existindo pois consciência do imenso trabalho de investigação a desenvolver, nomeadamente no âmbito da conservação dos vinhos.

7. Anexo

Artigo resultante da realização da presente Tese de Mestrado

NUNES P., MUXAGATA S., CORREIA A.C., NUNES F., COSME F., JORDÃO A.M (2016). Effect of oak wood barrels capacities and utilization time on phenolic and sensorial profile evolution of an *Encruzado* white wine. *Journal of Science of Food and Agriculture* (submetido).

Apresentação em congressos e ações de carácter técnico-científico resultantes da realização da presente Tese de Mestrado.

JORDÃO A.M., NUNES P., MUXAGATA S., CORREIA A.C., NUNES F., COSME F. (2014) - Phenolic profile of white wines from Encruzado grape variety aged in oak wood barrels. *Proceedings of 37th World Congress of Vine and Wine* (Flash disc). Mendoza, Argentina. 9-14 Novembro. (comunicação em poster).

NUNES P., MUXAGATA S., CORREIA A.C., NUNES F.M., COSME F., JORDÃO A.M. (2016) - Evolução das características sensoriais de vinhos brancos da casta Encruzado conservados em diferentes tipos de barricas de madeira de carvalho. *5th Edition of Infowine.Forum*, pp. 45. Vila Real, Portugal. 19-20 maio. (comunicação em poster).