

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DO VINHO TINTO EM MADEIRA DE CARVALHO E DE CASTANHO

M. C. CLÍMACO, A. P. BELCHIOR e M. I. SPRANGER GARCIA
(Estação Vitivinícola Nacional. Dois Portos. Portugal)

Com a colaboração técnica de

R. M. BELCHIOR
M. C. LEANDRO

RESUMO

É estudada a evolução de dois vinhos tintos durante oito meses em quartolas de madeira de carvalho e de castanho, nomeadamente os componentes do aroma e as substâncias fenólicas.

Observou-se que a evolução das antocianas é possivelmente influenciada pelo tipo de madeira.

Nos extractos dos componentes do aroma verificou-se o aparecimento de dois picos cromatográficos, que a análise sensorial olfactiva indica serem de grande interesse.

Pela prova organoléptica verifica-se a tendência para a madeira de carvalho originar vinhos de melhor qualidade.

INTRODUÇÃO

O envelhecimento de vinhos em vasilhas de madeira de pequena capacidade é um fenómeno complexo que modifica as características do vinho, tendo grande incidência sobre as suas características organolépticas.

Feuillat *et al.* (1981) afirmou que a influência da madeira se traduz num enriquecimento do vinho em compostos fenólicos e glúcidos, favoráveis ao seu envelhecimento e na difusão de compostos voláteis da madeira para o vinho.

Segundo Ribéreau-Gayon (1971) a adsorção de oxigénio através da madeira e pela superfície de contacto com o ar acrescenta-se às quantidades fixadas nas trasfegas e influencia

os fenómenos de oxidação redução; por outro lado a ausência de estancuidade da madeira provoca percas por evaporação.

Verifica-se que a conservação dos vinhos em quartolas de madeira é susceptível de não provocar exclusivamente melhoria das suas características organolépticas. Assim Pontallier *et al.* (1982), observaram que a qualidade intrínseca do vinho intervém no comportamento deste durante o estágio em quartola de madeira e que a utilização de quartolas usadas, pode dar origem a aumentos de acidez volátil, ao aparecimento de mau gosto e torna menos importantes as trocas gasosas.

Este trabalho pretende estudar a evolução de dois vinhos tintos durante oito meses de envelhecimento em quartolas de carvalho (*Quercus* — Q) e de castanho (*Castanea* — C), estudando nomeadamente a evolução dos componentes do aroma e das substâncias fenólicas.

MATERIAL E MÉTODOS

Vinhos

Este estudo incidiu sobre dois vinhos da J. M. da Fonseca-Internacional Vinhos, da vindima de 1981, que sofreram um estágio de oito meses em quartolas. O vinho 1 numa quartola nova de carvalho (1QN); o vinho 2 em duas quartolas usadas, sendo uma de carvalho (2QU) e outra de castanho (2CU).

Realizaram-se três amostragens em Março, Julho e Novembro de 1982.

Análise físico-química

Estudou-se a composição dos vinhos determinando o teor alcoólico em volume pelo método usual do O. I. V.; a acidez volátil pelo método de Cazenave; a acidez total por titulação; o pH por potenciometria; o dióxido de enxofre livre e total pelo método de Ripper (Anónimo, 1978); o extracto seco por densimetria (Anónimo, 1978); os açúcares redutores pelo método de Munson e Walker (Anónimo, 1978); o teor de oxigénio dissolvido por polarografia, o potencial de oxi-redução por potenciometria.

No que se refere aos constituintes fenólicos determinou-se a intensidade e a nuance (Sudraud, 1958); as substâncias fenólicas totais pelo método de Folin-Denis (Singleton e Rossi, 1965);

o índice de polifenóis totais (Ribéreau-Gayon, 1970); as antocianinas totais (Ribéreau-Gayon e Stonestreet, 1965); os taninos totais (Masquelier *et al.*, 1959); a percentagem de monómeros e polímeros (Bourzeix, 1980).

Os componentes do aroma foram determinados por cromatografia em fase gasosa, tendo-se utilizado um cromatógrafo Perkin-Elmer Sigma 3 com detectores de ionização de chama. Doseou-se o metanol com uma coluna de Porapak Q; o acetaldeído, o acetato de etilo, o propanol-1, o metil-2-propanol-1, o metil-2-butanol-1 + metil-3-butanol-1 com uma coluna de glicerol + 1, 2, 6 hexanotriol (Clímaco *et al.*, 1977); o 2-fenil-etanol com uma coluna de FFAP (Clímaco, 1985); os ésteres etílicos por extracção com éter-hexano (2:1) (Soufleros, 1978) utilizando como padrão interno o heptanoato de metilo com uma coluna de FFAP (Clímaco, 1981).

Análise sensorial

Em cada amostragem foi feita a prova organoléptica dos vinhos utilizando uma ficha descritiva e a classificação adaptada no Concurso internacional de vinho de Bucareste 1968.

Na amostragem inicial e final nos extractos dos ésteres foi feita a apreciação olfactiva das fracções separadas por cromatografia em fase gasosa preparativa (Vilas Boas e Clímaco, 1977).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição dos vinhos

Apresenta-se no Quadro I a evolução da composição dos vinhos durante o período de envelhecimento.

Os dois vinhos apresentam teores alcoólicos diferentes, tendo o vinho 1 um teor alcoólico elevado.

Durante o período de envelhecimento nas vasilhas de madeira não se verificam alterações sensíveis; apenas se observa um ligeiro aumento no extracto seco nas três amostras, o que parece justificável pelo contributo das substâncias extraídas das madeiras, particularmente na quartola 1QN, dado tratar-se de uma quartola nova. Também os teores de O₂ dissolvido se mantêm, devido decerto à não estancidade das quartolas, embora a níveis não muito elevados.

QUADRO I
 Composição dos vinhos durante o envelhecimento
Composition des vins pendant le vieillissement

Determinação analítica	Vinho 1QN			Vinho 2QU			Vinho 2CU		
	Março	Julho	Novembro	Março	Julho	Novembro	Março	Julho	Novembro
	Teor alcoólico em volume	14,3	14,3	14,6	12,8	12,7	12,7	12,8	12,5
Acidez volátil (g/l)	0,56	0,69	0,69	0,56	0,59	0,63	0,56	0,63	0,64
Acidez total (g/l)	5,10	5,03	5,44	5,25	4,95	5,36	5,25	5,36	5,63
pH	3,63	3,60	3,58	3,55	3,57	3,58	3,55	3,40	3,48
Dióxido de enxofre livre (g/l)	0,009	0,013	0,016	0,009	0,013	0,019	0,009	0,032	0,016
Dióxido de enxofre total (g/l)	0,026	0,064	0,026	0,070	0,102	0,064	0,070	0,160	0,118
Extracto seco (g/l)	29,7	30,5	32,0	26,8	25,8	26,8	26,8	26,1	27,6
Açúcares redutores (g/l)	3,5	4,3	3,3	2,4	2,5	2,3	2,4	2,7	2,3
Teor de O ₂ dissolvido (cm ³ /l)	3,0	2,1	2,9	2,9	2,6	2,9	2,9	2,5	2,9
Potencial oxi-redução (mV)	205	240	172	168	199	154	168	186	172

Constituintes da cor

Apresenta-se no Quadro II a composição fenólica dos vinhos durante o período de envelhecimento.

Observa-se assim que o vinho 1 tem uma composição fenólica mais rica que a do vinho 2 e que o valor de intensidade na amostragem de Julho foi certamente afectado pela adição de dióxido de enxofre neste período.

Comparando os valores de polifenóis totais determinados pelo método de Folin-Denis e o índice de polifenóis totais (D. O. 280), observa-se uma ligeira discrepância entre estes valores no vinho 2, parecendo indicar que nem todos os constituintes fenólicos reagem igualmente com o reagente de Folin-Denis e ou que outras substâncias não polifenólicas interferem na absorção a 280 nm (Gigliotti, 1973 e Castino, 1979).

Observam-se diferenças significativas nos valores das antocianas totais que têm uma evolução idêntica nos dois vinhos armazenados em quartolas de carvalho (1QN e 2QU) enquanto que no vinho em quartola de castanho (2CU), se verifica, nos primeiros quatro meses um aumento deste valor.

Se compararmos estes resultados com a percentagem de antocianas monómeras verifica-se que nos vinhos armazenados em quartolas de carvalho (1QN e 2QU), esta percentagem vai diminuindo ao longo do tempo o que não se verifica nos primeiros meses de envelhecimento do vinho em quartola de castanho (2CU). As percentagens de polímeros vermelhos e de polímeros castanhos aumentam durante o envelhecimento nos vinhos em quartolas de carvalho, mas não se verifica este aumento no início do estágio no vinho em quartola de castanho. Esta evolução que se observa nas quartolas de carvalho é análoga à encontrada por Feuillat *et al.* (1981) e Pontallier e Ribéreau-Gayon (1983) em vinhos envelhecidos em quartolas de carvalho.

Estes resultados evidenciam uma certa diferença entre as duas madeiras, parecendo que a madeira de castanho dá origem a uma maior dificuldade na oxidação das antocianas e portanto a uma menor polimerização destas.

QUADRO II

Composição fenólica dos vinhos durante o envelhecimento
Composition phénolique des vins pendant le vieillissement

Vinho	Vinho 1QN			Vinho 2QU			Vinho 2CU		
	Março	Julho	Novembro	Março	Julho	Novembro	Março	Julho	Novembro
Determinação analítica									
Intensidade	1,515	1,236	1,576	0,916	0,753	0,825	0,916	0,587	0,748
Nuance	0,640	0,940	0,732	0,650	0,957	0,726	0,650	0,916	0,724
Índice de polifenóis totais (D.O. 280.10°)	87,1	90,4	89,7	59,1	60,8	59,5	59,1	60,1	61,1
Polifenóis totais (g/l)	4,10	4,15	4,05	3,10	1,98	2,75	3,00	2,75	3,00
Antocianinas totais (mg/l cloreto malvi- na)	402	361	183	218	206	143	218	255	178
Taninos totais (g/l leucocianidina)	6,72	7,36	6,90	4,28	3,51	3,80	4,28	3,54	4,10
Antocianinas monómeras (%)	53,4	47,6	19,8	48,9	44,6	32,1	48,9	53,9	38,3
Polímeros vermelhos (%)	28,3	30,1	35,1	30,7	32,3	35,8	30,7	26,5	34,6
Polímeros castanhos (%)	18,3	22,3	45,1	20,4	23,1	32,1	20,4	19,6	27,1

Componentes do aroma

Apresenta-se no Quadro III os valores dos componentes do aroma durante o período de envelhecimento.

Observa-se que enquanto o teor de acetaldeído vai diminuindo durante o estágio no vinho 2, no vinho 1 esse teor vai aumentando, o que se poderá atribuir à grande riqueza em constituintes fenólicos deste vinho, sendo o etanol oxidado em acetaldeído na presença de compostos fenólicos como estudaram Wildenradt e Singleton (1974), Timberlake e Bridle (1976) e Pontalier *et al.* (1983).

No que se refere ao acetato de etilo, verifica-se que o seu teor aumenta ao longo do tempo em todas as amostras, análogamente ao trabalho de Marais e Pool (1980).

Observa-se que os álcoois superiores apresentam uma evolução análoga nas amostras em estudo, apresentando o 2-fenil-etanol teores muito elevados no vinho 1QN, diminuindo o seu valor durante o envelhecimento.

Os ésteres etílicos apresentam uma ligeira diminuição nos seus teores, enquanto que o succinato de dietilo aumenta nitidamente (Marais e Pool, 1980).

Na apreciação sensorial olfactiva efectuada nos extractos dos ésteres das amostragens de Março e de Novembro verificou-se um facto assinalável quanto ao aparecimento, apenas na última amostragem, de duas fracções nos vinhos em estudo, com tempos de retenção ligeiramente superiores ao do 2-fenil-etanol. O aroma destas fracções foi descrito, na primeira, como sendo de certo estranho lembrando «água de azeitonas» e na segunda de agradável «a madeira». Trabalho posterior permite confirmar para a madeira de carvalho o aparecimento da segunda fracção estando a mesma em estudo devidamente aprofundado.

Prova organoléptica

Constatou-se as diferenças entre os dois vinhos, no que se refere à cor, sendo o vinho 1 classificado de retinto e o 2 de granada carregado na amostragem inicial.

Apresenta-se no Quadro IV a classificação final da prova organoléptica.

O vinho 1QN não sofre uma nítida melhoria de qualidade com o estágio em quartola de carvalho enquanto que o vinho 2

QUADRO III

Componentes do aroma dos vinhos durante o envelhecimento
Components de l'arôme des vins pendant le vieillissement

Determinação analítica	Vinho			Vinho 1QN			Vinho 2QU			Vinho 2CU		
				Março	Julho	Novembro	Março	Julho	Novembro	Março	Julho	Novembro
Acetaldeído (mg/l)	16,2	13,3	21,6	43,2	40,0	28,8	43,2	40,0	28,8	43,2	43,3	36,0
Acetato de etilo (mg/l)	23,4	36,5	54,8	15,6	28,4	40,5	15,6	28,4	40,5	15,6	28,4	42,9
Metanol (mg/l)	188,0	283,0	240,0	208,0	272,0	222,0	208,0	272,0	222,0	208,0	210,0	195,0
Propanol-1 (mg/l)	23,7	21,8	15,0	24,9	31,5	23,7	24,9	31,5	23,7	24,9	29,0	23,7
Metil-2-Propanol-1 (mg/l)	55,6	52,8	49,9	41,7	45,9	42,4	41,7	45,9	42,4	41,7	43,6	44,9
Metil-2-Butanol-1 + Metil-3-Butanol-1 (mg/l)	258,0	332,6	287,1	177,7	237,0	211,2	177,7	237,0	211,2	177,7	212,6	220,7
2-Fenil etanol (mg/l)	69,2	64,3	61,6	34,0	36,9	32,5	34,0	36,9	32,5	34,0	34,2	31,6
Caproato de etilo (mg/l)	0,25	0,18	0,21	0,16	0,18	0,18	0,16	0,18	0,18	0,16	0,17	0,18
Caprilato de etilo (mg/l)	0,26	0,20	0,20	0,21	0,20	0,18	0,21	0,20	0,18	0,21	0,21	0,17
Caprinato de etilo (mg/l)	Vest.	Vest.	0,17	0,13	Vest.	0,13	0,13	Vest.	0,13	0,13	Vest.	0,14
Succinato de dietilo (mg/l)	3,48	6,75	10,85	6,39	7,45	7,80	6,39	7,45	7,80	6,39	7,01	7,95

sofre uma nítida melhoria sendo mais notória na quartola de carvalho (2QU).

QUADRO IV

Classificação final da prova organoléptica

Classification finale de la degustation

Vinho	Março	Julho	Novembro
1QN	12,1	12,4	12,9
2QU	11,5	12,6	14,1
2CU	11,5	12,2	13,8

CONCLUSÕES

Podemos concluir que as características do vinho 1, nomeadamente o teor em substâncias fenólicas e o extracto seco condicionaram a sua evolução durante o envelhecimento, particularmente nas características organolépticas onde a evolução se manifestou mais lenta.

Observou-se que a evolução das antocianinas é possivelmente condicionada pelo tipo de madeira, parecendo que a madeira de castanho dá origem a uma mais lenta e menor polimerização daqueles compostos.

Nos três vinhos verificou-se uma ligeira diminuição dos teores dos ésteres etílicos e um aumento nítido do succinato de dietilo.

Pela apreciação sensorial olfactiva feita foram caracterizadas duas novas fracções cromatográficas que são de grande interesse, em particular a que revela aroma «a madeira».

Constata-se assim, que o tipo de vinho e de madeira influenciam de forma importante a evolução do envelhecimento.

AGRADECIMENTO

À firma J. M. da Fonseca-Internacional Vinhos pela cedência do vinho para este estudo, ao Serviço de Laboratório e ao Serviço de Prova Organoléptica da EVN pela colaboração prestada, reconhecidamente se agradece.

RÉSUMÉ

Contribution pour l'étude du vieillissement du vin rouge dans le bois de chêne et de châtaignier

On étudie l'évolution des composants de l'arôme et des substances phénoliques dans deux vins rouges pendant huit mois dans des fûts de bois de chêne et de châtaignier.

On a observé que l'évolution des anthocyanes semble être influencé par le type de bois.

Dans les extraits des composants de l'arôme on a vérifié l'apparition de deux pics chromatographiques, que l'analyse sensoriel olfactive montre être de grand intérêt.

Par la dégustation on a vérifié que le vin vieillie en bois de chêne a une qualité supérieur.

SUMMARY

Contribution to the study of the red wine aging in oak and chestnut wood

It was studied the evolution of two red wines during eight months in barrels of oak and chestnut wood.

It was observed that the evolution of the anthocyanins is possibly affected by the wood variety.

In the flavour extracts, it was verified the appearance of two chromatographic pics, that the olfactive sensorial analyses reveal as most interesting.

According to the tasting it is verified that the oak wood is likely to originate better quality wines.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anónimo

1978 Recueil de Méthodes International d'Analyse des Vins OIV, Paris. Bourzeix, M.; N. Hérédia; M. I. Estrella; J. L. Puech e K. Fartsov

1980 Estimation quantitative de la matière colorante rouge des moûts, des moûts concentrés et des vins. Compte Rendu de l'Assemblée Générale du Groupe Polyphenols. *Bulletin de Liaison* 9: 77-78.

Castino, M.

1979 Sulla valutazione dei polifenoli totali nei vini rossi. *Annali dell'Istituto Sperimentale per l'Enologia Asti*. X (474): 235-244.

Clímaco, M. C.

1981 Determinação quantitativa por c. f. g. de algumas substâncias voláteis constituintes do aroma de vinhos e aguardentes. (Trabalho não publicado).

1985 Determinação do 2-fenil-etanol em vinho por cromatografia em fase gasosa. *Ciência Téc. Vitiv.* 4 (1): 37-40.

- _____ ; A. P. Belchior e M. Vilas-Boas
1977 Ocorrência de dietilacetato em aguardentes. *Vin. Port. Doc. Série II*,
7 (5): 1-8.
- Feuillat, M.; A. Radix; P. Dubois e J. Dekimpe
1981 Élevage des vins de Bourgogne en fûts de chêne *Prog. Agric. Vitic.*
97 (22): 469-477.
- Gigliotti, A.
1973 La determinazione dei composti polifenolici nei vini rossi *Riv.*
Vitic. Enologia, **26** (5): 183-193.
- _____ e H. J. Pool
1980 Effect of storage time and temperature on the volatile composition
and quality of dry white table wines. *Vitis* **19**: 151-164.
- Masquelier, J.; G. Vitte e M. Ortega
1959 Dosage colorimétrique des leucoanthocyanes dans les vins rouges.
Bull. Soc. Pharm. Bordeaux **98**: 145-148.
- Michod, J.
1959 *Romande Agric. Vitic. Arboric.* 15: 85.
- Pontallier, P.; M. H. Salagoity-Auguste e P. Ribéreau-Gayon
1982 Intervention du bois de chêne dans l'évolution des vins rouges
élevés en barriques. *Conn. Vigne Vin* **16** (1): 45-61.
- _____ e P. Ribéreau-Gayon
1983 Influence de l'aération et du sulfitage sur l'évolution de la matière
colorante des vins rouges au cours de la phase d'élevage. *Conn.*
Vigne Vin **17** (2): 105-120.
- Ribéreau-Gayon
1970 La dosage des composés phénoliques totaux dans les vins rouges.
Chim. Anal. **52** (6): 627-634.
- 1971 Recherches technologiques sur les composés phénoliques des vins
rouges. III—Influence du mode de logement sur les caractères
chimiques et organoleptiques des vins rouges, plus particulièrement
sur leur couleur. *Conn. Vigne Vin* **5** (1): 87-97.
- _____ Stonestreet
1965 Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bull. Soc. Chim.*
9: 2649-2652.
- Singleton, V. L. e J. A. Rossi
1965 Colorimetry of total phenolic with phosphomolibdic—phospho-
tungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* **16** (3): 144-158.
- Soufleros, E.
1978 Les levures de la région viticole de Naoussa (Grèce). Identification
classification, étude des produits volatils formés au cours de la
fermentation. Thèse Docteur-Ingenieur, Université de Bordeaux. II.
- Sudraud, P.
1958 Interprétation des courbes d'absorption des vins rouges. *Ann. Tech.*
Agric. **2**: 203-208.
- Timberlake, C. F. Bridle
1976 Interactions between anthocyanins, phenolic compounds, and ace-
taldehyde and their significance in red wines. *Am. J. Enol. Vitic.*
27 (3): 97-105.

Vilas-Boas, M. e M. C. Clímaco

1977 Técnica de fraccionamento de amostras por cromatografia preparativa em fase gasosa. *Vin. Port. Doc.*, Série II, 5 (7): 9-12.

Wildenradt, H. L. e V. L. Singleton

1974 The production of aldehydes as a result of oxidation of polyphenolic compounds and its relation to wine aging. *Am. J. Enol. Vitic.* 25 (2): 119-126.