

# Quantificação dos taninos de carvalho e tipos de tosta das barricas

## Impacto na estabilidade antioxidante de vinhos brancos

Após 6 gerações de tradição e qualidade, a Vicard Gèneration 7 nasceu de um vasto programa de I&DE iniciado em 2008, com o objetivo de controlar os fatores que causam variabilidade nas barricas e trazem maior precisão à maturação do vinhos.

### Pontos-chave

- O que caracteriza um vinho branco de excelência, para além da sua complexidade organolética, é a sua capacidade de melhorar com o tempo.
- O estágio melhora a estabilidade oxidativa dos vinhos brancos.
- Independentemente do ano de colheita ou da matriz do vinho, verifica-se uma correlação positiva entre a estabilidade oxidativa do vinho e o potencial de tanino da barrica de carvalho, quantificado por espectroscopia de infravermelho próximo, em aduelas não tostadas.

Vinhos brancos de excelência, além da sua complexidade organolética, têm a capacidade de melhorar com os anos. A instabilidade oxidativa foi observada pela primeira vez no início dos anos 90. A partir dessa altura, os enólogos vêm assumindo maior preocupação para evitar o precoce envelhecimento dos vinhos.

A monitorização do estágio (estágio de afinamento em barrica) é um processo intrínseco e essencial para a produção de vinhos de superior qualidade. Além do papel que desempenha na micro-oxigenação e no enriquecimento em compostos fenólicos e aromáticos, a madeira de carvalho tem ação antioxidante, que influencia o potencial redox no vinho e, consequentemente, a sua estabilidade oxidativa. A capacidade antioxidante da madeira de

carvalho depende da quantidade de taninos elágicos [1, 3], apresentando uma forte correlação entre a capacidade antioxidante do vinho e a sua concentração em taninos elágicos.

Este estudo vem confirmar que os taninos hidrolisáveis assumem um papel importante nos processos de oxidação do vinho. Os taninos elágicos são altamente reativos com o oxigénio. A sua concentração no vinho aumenta rapidamente nos primeiros três meses do estágio [6]. Muitos fatores físico-químicos podem explicar a sua posterior diminuição no vinho.

A elevada reatividade dos taninos elágicos na presença de oxigénio é um fator que contribui para a diminuição da sua concentração no tempo. A oxidação destes taninos elágicos conduz à formação de quinonas que são alvo do ataque nucleófilo por parte do etanol, formando derivados de hemiacetal, os quais, por sua vez, sofrem nova reação com o etanol para a formação de derivados de acetal. Outra explicação reside na hidrólise de taninos elágicos C-glicosídicos, levando à formação de ácido elágico e à formação de vescalina para vescalagina e de castalina para castalagina.

Ainda que a interação entre vinho e barrica tenha sido objeto de inúmeros estudos nas últimas décadas, até agora não existem praticamente dados sobre a capacidade estabilizante dos compostos extraídos do carvalho, no que diz respeito à oxidação de vinhos, sobretudo de vinhos brancos.

O primeiro passo consistiu em distinguir vinhos estagiados em barricas mediante diferentes graus (ou programas) de tosta e diferentes concentrações de taninos, de acordo com a sua capacidade de resistir à oxidação, utilizando a tecnologia de ressonância paramagnética eletrónica (EPR), após a formação dos radicais li-

vres. Além disso, para compreender a natureza dos compostos da madeira que contribuem para a estabilidade oxidativa do vinho, foram realizadas, nas mesmas amostras, análises moleculares específicas (taninos elágicos, compostos fenólicos da uva e glutatião), assim como análises físico-químicas genéricas.

### Ensaio efetuados

Com o objetivo de avaliar o impacto do estágio na estabilidade oxidativa dos vinhos brancos, combinámos duas abordagens inovadoras. Os vinhos estagiados em barricas com vários potenciais uniformes de tanino (classificadas de acordo com o teor total de taninos elágicos medidos por espectroscopia de infravermelho próximo às aduelas antes de serem tostadas) e com diferentes níveis de tosta (tosta de alta precisão por calor radiante) [2] foram distinguidos segundo a sua intrínseca capacidade de resistirem à oxidação. Os ensaios foram realizados com vinho de colheitas diferentes (2015 e 2016) e castas diferentes (Sauvignon Blanc de Bordéus e Chardonnay da Borgonha).

A capacidade dos vinhos em resistirem à oxidação foi estimada por ressonância paramagnética eletrónica (EPR) após o início da oxidação dos radicais livres. As análises dos taninos elágicos, compostos fenólicos da uva e glutatião foram realizadas nas mesmas amostras ao longo do estágio de afinamento em barrica (8 meses).

### Análise da estabilidade oxidativa dos vinhos

A EPR foi utilizada para medir a resistência à oxidação de vinhos brancos estagiados em barricas com diferentes teores em taninos (TP) e diferentes níveis de tosta. O método para analisar a estabilidade oxidativa do vinho baseia-se na avaliação da cinética da formação do radical 1-hidroxietil, após a formação do radical livre no vinho, que é então capturado por uma sonda paramagnética POBN. Ocorre quimicamente a formação de radicais livres (reação de Fenton), o que leva à formação de radicais muito instáveis que reagem com a sonda POBN.

Tanto o gradiente (K) da curva de cinética e o valor da intensidade máxima ( $I_{max}$ ) são entendidos como sendo representativos para



Figura 1 – Quantificação do tanino potencial (TP) por espectroscopia de infravermelho próximo (FT-NIR) ao longo de aduelas de carvalho-francês não tostadas (Foto: Jean-Luc Pineau).

distinguir os diferentes vinhos. Com base nesta abordagem analítica, os vinhos com baixa  $I_{max}$  e baixo K são considerados mais resistentes contra a evolução oxidativa [5]. Em todos os ensaios efetuados, o estágio melhora a estabilidade oxidativa dos vinhos (Figura 2A). Por outro lado, a distribuição dos vinhos de acordo com os seus valores de  $I_{max}$  e K permitiu demonstrar uma correlação positiva entre o potencial de tanino da barrica (PT) e a estabilidade oxidativa do vinho.

Independente da matriz do vinho (Figura 2B), os vinhos estagiados em barricas com potencial de tanino médio (MTP) apresentam melhor estabilidade no final do estágio do que as modalidades com baixo potencial de tanino (LTP), que têm características semelhantes às alternativas das testemunhas (barricas usadas de 1 ano). Este fenómeno, confirmado para as três matrizes testadas, demonstra o impacto positivo dos taninos elágicos extraíveis na resistência dos vinhos à oxidação.

Este conjunto de ensaios analisou também vinhos estagiados em barricas com baixo potencial de tanino associados a dois progra-

Tabela 1 – Ensaio com vinhos

Vinhos e colheita	Casta	Tosta*	LTP**	MTP**	Testemunha***	
A	2016	Chardonnay	Blanche	X	X	X
B	2015	Sauvignon Blanc	Blanche	X	X	X
C	2016	Chardonnay	Blanche	X	X	X

\* Blanche = 150 °C durante 1 hora

\*\* Tanino potencial correspondente a diferentes teores de tanino elágico presentes na madeira sem tosta: Baixo ou LTP (de 2000 a 4000), Médio ou MTP (de 4001 a 8000 de equivalente de ácido elágico por grama de madeira seca)

\*\*\* Barricas usadas (12 meses)

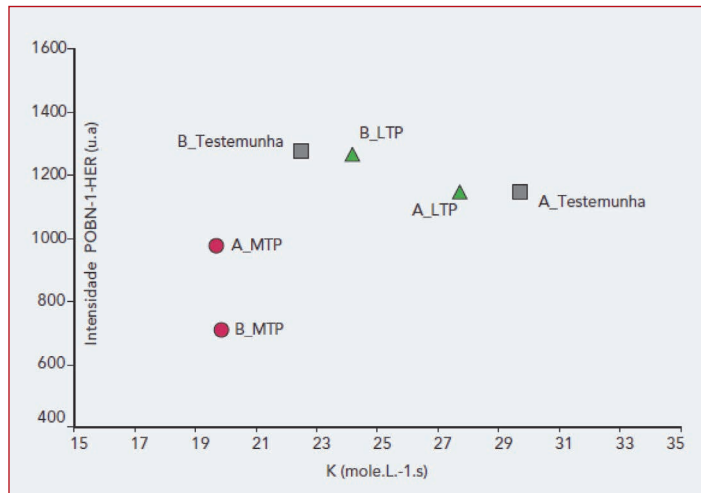
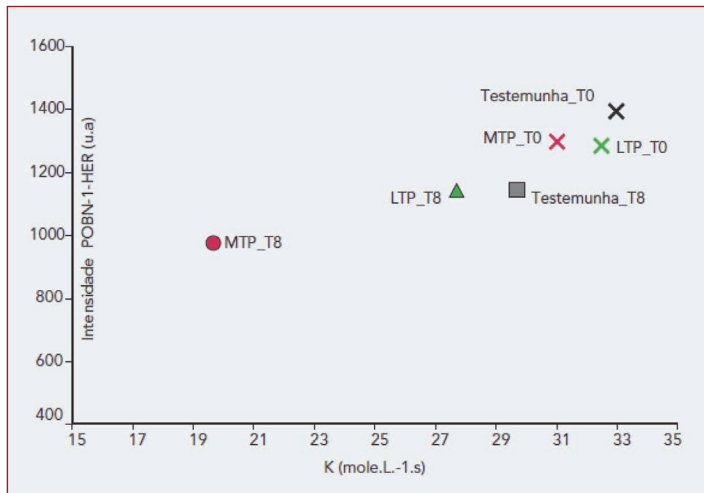


Figura 2A - Classificação do vinho (A) durante o estágio em barricas com diferentes teores em tanino, de acordo com a intensidade máxima e o gradiente K da curva cinética da formação de radicais POBN-1-HER (unidades arbitrárias) medidos por EPR após o início da reação de Fenton. Análise realizada imediatamente após a fermentação alcoólica (T0) e após o estágio (T8).

Figura 2B - Classificação do vinho (A, B) durante o estágio em barricas com diferentes teores em tanino, de acordo com a intensidade máxima e o gradiente K da curva cinética da formação de radicais POBN-1-HER (unidades arbitrárias) medidos por EPR após o início da reação de Fenton. Análise realizada no fim do estágio (oito meses).

mas de tosta leve: Blanche (150 °C por uma hora) e Ivoire (160 °C a 170 °C por 1,5 horas). No fim do estágio, não foi encontrada nenhuma diferença significativa entre os dois perfis de tosta. É importante notar que as tostas ensaiadas no presente estudo eram manifestamente graduais e semelhantes em termos de intensidade (leve). Podemos apontar como hipótese, que níveis de tosta mais elevados teriam tido impacto nos vinhos.

### Perfil químico dos vinhos

A evolução da cinética do teor total de taninos hidrolisáveis para as diferentes tipologias de vinhos é apresentada na Figura 3. As medições foram realizadas desde o final da fermentação alcoólica até ao fim dos oito meses de estágio. Foi demonstrada uma correlação positiva, independentemente da matriz e do teor de tanino de carvalho, entre o potencial de tanino da madeira de carvalho e a concentração de tanino elágico total no vinho.

Quanto maior o potencial de tanino da barrica, maior o teor de tanino elágico no vinho. Como descrito anteriormente por A.A. Watrelot [6], no vinho tinto é observado um aumento muito acentuado nos primeiros três meses, o que implica uma cinética de extração significativamente mais alta no início do estágio. Também é importante observar que pouquíssimos taninos elágicos são extraídos durante a fermentação alcoólica.

Após dois meses de estágio, a concentração média de tanino elágico nos vinhos foi de 4,2 e 4,6 mg/L equivalentes de ácido elági-

co para as modalidades de baixo e médio potencial de tanino, respetivamente; um rápido aumento foi observado após quatro meses (equivalentes de ácido elágico de 9,07 e 11,4 mg/L para baixo e médio potencial de tanino, respetivamente) e após seis meses de estágio (equivalente de ácido elágico de 10,59 e 13,85 mg/L para baixo e médio potencial de tanino, respetivamente).

Os resultados da Figura 3 mostram que o tempo necessário para atingir a concentração máxima de taninos elágicos nos vinhos está relacionado com a matriz do vinho e não com o potencial do tanino de carvalho. No caso do vinho B, a extração de tanino elágico atinge o pico aos seis meses de estágio (14,28 mg/L de equivalentes de ácido elágico para um potencial de tanino baixo, 14,30 mg/L de equivalentes de ácido elágico para um potencial de tanino médio), registando-se uma diminuição ao fim dos oito meses, enquanto nos vinhos A e C a extração de tanino elágico foi constante ao longo do estágio.

Vários parâmetros físico-químicos, como o pH, o teor alcoólico e a temperatura, podem modificar a taxa de extração de taninos elágicos no vinho [4]. Nas condições experimentais estudadas, os vinhos A, B e C apresentavam pH e teor alcoólico semelhantes e estagiaram em adegas com temperaturas amenas (15 °C a 18 °C). Assim, foi possível formular a hipótese de que, no vinho B, a maior taxa de consumo de tanino elágico durante o estágio pode estar na origem da sua maior resistência à oxidação, conforme medido pelo método EPR. De facto, o tanino elágico reage pri-

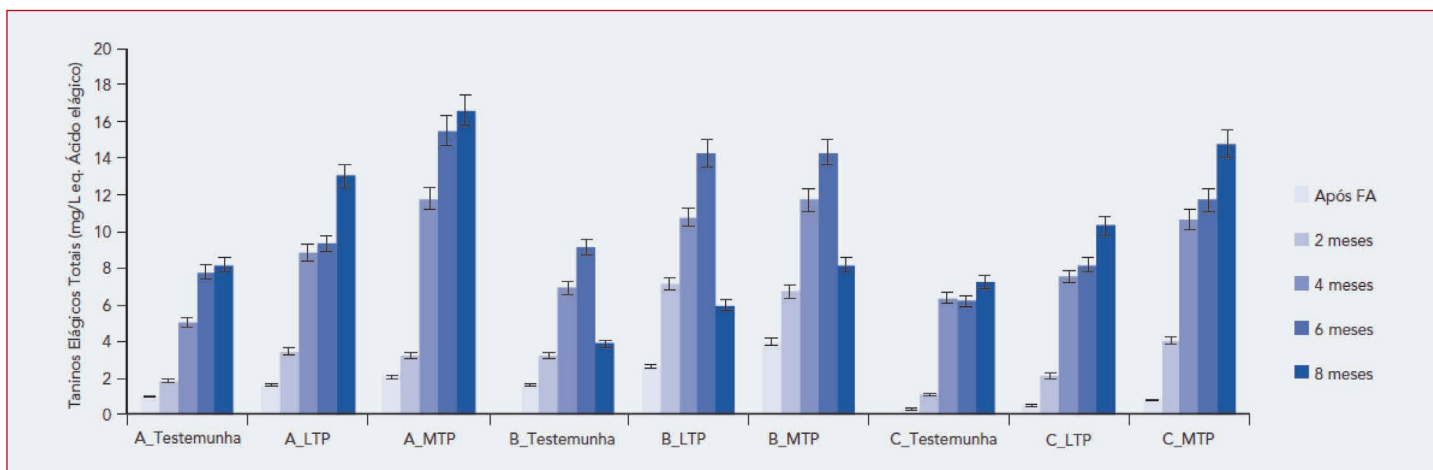


Figura 3 - Evolução da concentração de taninos elágicos em vinhos (A, B, C) durante o estágio, de acordo com o potencial de tanino de carvalho.

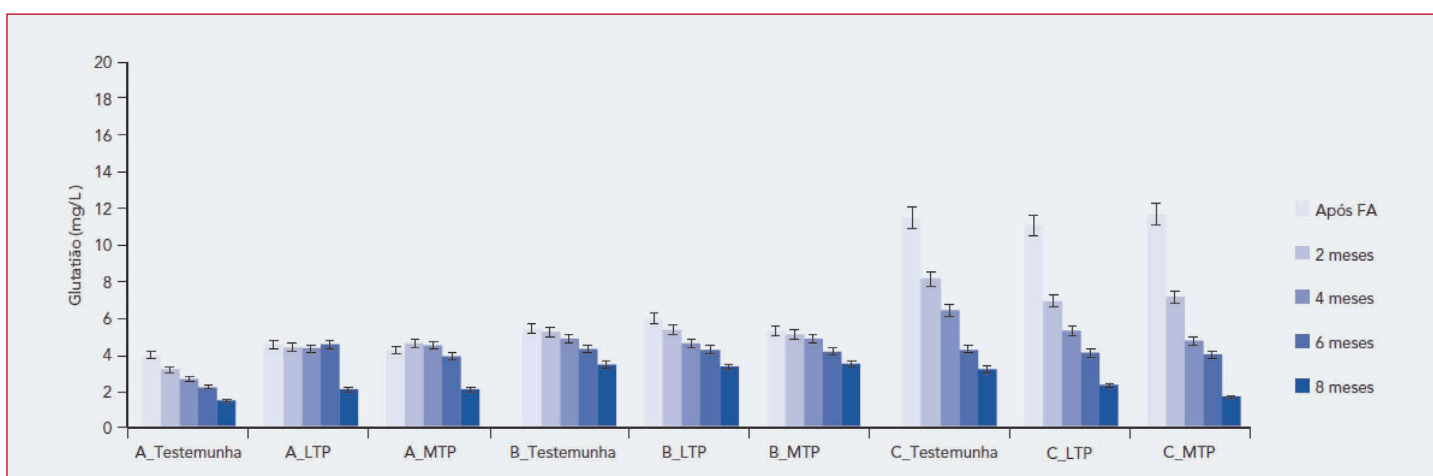


Figura 4 - Evolução da concentração de glutatião em vinhos (A, B, C) durante o estágio, de acordo com o potencial do tanino de carvalho.

meiro com o oxigénio, conduzindo a uma melhor proteção contra a oxidação.

Não sendo possível no presente artigo apresentar a totalidade dos resultados obtidos, foi de notar que os ensaios que combinavam barricas com baixo potencial de tanino e tosta leve (Blanche e Ivoire) não demonstraram impacto na cinética de extração dos taninos elágicos. No entanto, o efeito da matriz de vinho na cinética extrativa foi confirmado para esta série de ensaios em três vinhos distintos.

A evolução da concentração de glutatião (ação antioxidante) de acordo com o potencial de tanino de carvalho foi também monitorizada durante o estágio (Figura 4). De referir que não foi observada uma diferença significativa na cinética da fermentação du-

rante a fermentação alcoólica. No fim da fermentação alcoólica, a concentração de glutatião era idêntica para as diferentes variantes de cada tipo de vinho. Foram obtidos resultados semelhantes em vinhos estagiados em barricas com baixo potencial de tanino combinadas com as tosta Blanche e Ivoire.

Podemos, assim, concluir que madeira com baixo potencial de tanino, combinada com um programa de tosta leve, não tem influência na concentração de glutatião após a fermentação alcoólica. Posteriormente, durante o estágio, a concentração de glutatião diminui progressivamente, dependendo do potencial de tanino e do tipo de vinho (Figura 4). Note-se que, para o vinho A, a barrica nova teve um efeito positivo e significativo na preservação do glutatião, enquanto para o vinho C, tal não se verificou.





**Figura 5** – O scanner do Espectroscópio de Infravermelho Próximo analisa a madeira com um filtro ótico-acústico calibrado, resultando numa correlação matemática para os diferentes níveis de tanino, aduela a aduela (Foto: Jean-Luc Pineau).

## O estágio em barrica prolonga a vida útil do vinho

O objetivo desta investigação foi avaliar o impacto da seleção de taninos de carvalho e da tosta das barricas na estabilidade oxidativa de vinhos brancos.

Os resultados demonstraram que a estabilidade oxidativa do vinho aumenta durante o estágio, independentemente da casta das uvas (Sauvignon Blanc e Chardonnay). No final do estágio, os vinhos estagiados em barricas de carvalho com médio potencial de tanino apresentam melhor estabilidade antioxidante.

Em relação ao teor em taninos elágicos, os resultados demonstram um elevado nível de homogeneidade nas barricas testadas e uma concordância entre a concentração presente nos vinhos e a classificação da barrica. A cinética de extração dos taninos elágicos do vinho é linear durante o estágio e atinge o ponto máximo nos seis ou oito meses, dependendo da casta da uva.

No vinho, tanto o potencial de tanino da madeira de carvalho como o tipo de tosta selecionada não afetam o teor de glutatião e de polifenóis que têm origem nas uvas.

Nesta fase, a abordagem analítica específica, por si só, não é suficiente para explicar as variabilidades na estabilidade oxidativa do vinho. Não existe uma correlação clara entre os níveis de glutatião e a estabilidade antioxidante dos vinhos no final do estágio de afinamento. O presente grupo de trabalho continuará a investigação com

o intuito de aprofundar o conhecimento sobre o contributo dos compostos da madeira que melhoram a estabilidade antioxidante dos vinhos. Estes estudos sobre as reações/metabolismos que incidem sobre madeira de carvalho serão objeto de uma publicação posterior. 🍷

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Nadine Gublin (Domaine Jacques Prieur, Meursault, Borgonha), Sylvain Pabion (Château de Marsannay, Marsannay, Borgonha), Yann Laudeho (Château Smith Haut Lafitte, Pessac-Léognan, Bordeaux) e a todas as adegas de Bordéus que participaram nesta investigação na implementação e monitorização dos ensaios. Este trabalho teve o apoio do Conselho Regional de Borgonha-Franco-Condado e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

*Maria Nikolantonaki<sup>(1)</sup>, Christian Coelho<sup>(1)</sup>,  
Maria-Elena Diaz-Rubio, Marie-Laure Badet-Murat<sup>(2)</sup>,  
Jean-Charles Vicard<sup>(3)</sup> e Régis Gougeon<sup>(1)</sup>*  
*<sup>(1)</sup> Universidade da Borgonha, França;*  
*<sup>(2)</sup> MLM, Saint-Médard-en-Jalles, França;*  
*<sup>(3)</sup> Vicard Génération 7*

## Referências bibliográficas

- [1] Alañón, M.E.; Castro-Vázquez, L.; Díaz-Maroto, M.C.; Gordon, M.H.; Pérez-Coello, M.S. (2011). A study of the antioxidant capacity of oak wood used in wine ageing and the correlation with polyphenol composition. *Food Chemistry*, **128**:997-1002.
- [2] Badet-Murat, M.L.; Vicard, J.C.; Watrelot, A. e Kennedy, J.A. (2016). Innovative Tools for Stave Selection and Toasting – Uncovering the impact of oak on wine style and composition. *Wines & Vines, Practical Winery & Vineyard*, Feb issue, 44-55.
- [3] Jordão, A.M.; Correia, A.C.; DelCampo, R.; González SanJosé, M.L. (2012). Antioxidant capacity, scavenger activity, and ellagitannins content from commercial oak pieces used in winemaking. *European Food Research & Technology*, **235**:817-825.
- [4] Jordão, A.M.; Ricardo-da-Silva, J.M.; Laureano, O. (2005) Extraction of some ellagic tannins and ellagic acid from oak wood chips (*Quercus pyrenaica* L.) in model wine solutions: Effect of time, pH, temperature and alcoholic content. *South African J. of Enology & Viticulture*, **26**.
- [5] Nikolantonaki, M.; Coelho, C.; Noret, L.; Zerbib, M.; Vileno, B.; Champion, D.; Gougeon, D.R. (2018). Measurement of white wines resistance against oxidation by Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy. *Food Chemistry*, **70**:156-161.
- [6] Watrelot, A.A.; Badet-Murat, M.-L.; Waterhouse, A.L. (2018). Oak barrel tannin and toasting temperature: Effects on red wine condensed tannin chemistry. *Food Science and Technology*, **91**:330-338.