



UMA ABORDAGEM SUSTENTÁVEL: USO DA MICRO-OXIGENAÇÃO CONJUGADA COM ADUELAS DE MADEIRA NO ENVELHECIMENTO DE AGUARDENTE VÍNICA

A Tecnologia Alternativa de Envelhecimento (micro-oxigenação conjugada com aduelas de madeira) tem o objetivo de mimetizar o processo de envelhecimento da aguardente em barrica de forma mais sustentável: menos tempo, custo inferior e menor impacto ambiental. Além disso, permite a utilização de espécies botânicas mais bem adaptadas ao ecossistema Ibérico, incluindo as autóctones, contribuindo para o desenvolvimento de aguardentes vínicas com diferentes características físico-químicas e sensoriais.

Sheila Oliveira-Alves^{1,2}, Sílvia Lourenço¹, Tiago A. Fernandes^{3,4}, Ofélia Anjos^{2,5}, Ilda Caldeira^{1,6}, Sofia Catarino^{7,8} e Sara Canas^{1,6}

¹ Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária



² CEF – Centro Estudos Florestais, ISA, ULisboa



³ CQE – Centro de Química Estrutural, Institute of Molecular Sciences, Departamento de Engenharia Química, IST, ULisboa



⁴ DCeT – Departamento de Ciências e Tecnologia, Universidade Aberta



⁵ CERNAS-IPCB – Centro de Recursos Naturais, Ambiente e Sociedade, Instituto Politécnico de Castelo Branco, Universidade Politécnica



⁶ MED – Mediterranean Institute for Agriculture, Environment and Development, Institute for Advanced Studies and Research, UÉvora



⁷ LEAF – Linking Landscape, Environment, Agriculture and Food Research Center, ISA, ULisboa



⁸ CEFEMA – Center of Physics and Engineering of Advanced Materials, IST, ULisboa



Barricas e aduelas de madeiras

De acordo com o Regulamento (EU) 2019/787 do Parlamento Europeu e do Conselho^[1], a aguardente vínica tem de envelhecer pelo menos um ano em barricas de madeira com capacidade igual ou superior a 1000 L, ou pelo menos seis meses em barricas de madeira com capacidade inferior a 1000 L. Para as aguardentes vínicas com Denominação de Origem (DO), o envelhecimento é de um ano para *Armagnac*^[2], e dois anos para *Cognac*^[3] e *Lourinhã*^[4]. Na tanoaria, no fabrico das aduelas e barricas, as madeiras têm de ser resistentes, termoplásticas, apresentar veio retilíneo e sem defeitos^[5]. Diferentes tipos de madeiras, como castanheiro e carvalho, têm sido exploradas. Tradicionalmente, a madeira mais utilizada no envelhecimento de aguardentes vínicas é o carvalho (*Quercus robur* L.), proveniente sobretudo da região francesa de Limousin. Porém, outras espécies botânicas lenhosas também têm sido estudadas no sentido de avaliar o seu potencial para o mesmo fim: i) *Quercus sessiliflora* Salisb., particularmente da região francesa de Allier; ii) *Quercus alba* L., da América do Norte; iii) *Quercus pyrenaica* Willd., cultivado em países mediterrânicos; e iv) castanheiro (*Castanea sativa* Mill.), que é de particular importância nos países da Bacia do Mediterrâneo devido aos aspetos históricos, económicos e sociais do seu cultivo^[6].

Neste contexto, a madeira é composta principalmente por grandes polímeros como celulose, hemicelulose e lenhina, mas também contém outros compostos de menor massa molecular, como ácidos fenólicos, aldeídos fenólicos, glúcidos, terpenos, fenóis voláteis e lactonas, que podem ser extraídos para a aguardente vínica^[7, 8]. Durante o envelhecimento, ocorrem vários mecanismos químicos, nos quais as reações de oxidação que envolvem estes compostos extraídos e os compostos do destilado apresentam uma extrema relevância. A complexidade sensorial (cor, aroma e sabor) é gerada pela extração dos compostos presentes na madeira, que são libertados e transferidos para a bebida durante este período de envelhecimento, bem como por uma multiplicidade de reações químicas (condensação, hidrólise, oxidação, esterificação, entre outras) en-

tre os compostos da madeira e do destilado. Além disso, a difusão lenta e contínua de oxigénio através da própria madeira e do espaço entre as aduelas promove as reações de oxidação destes compostos extraídos da madeira. Deste modo, o destilado vínico é enriquecido em compostos odorantes, a cor torna-se palha/topázio, e a complexidade do sabor é melhorada, exibindo notas de baunilha, caramelo, especiarias e frutos secos, entre outras^[9,10].

Estudos realizados nas últimas décadas têm demonstrado que as referidas transformações químicas que regem o processo de envelhecimento estão diretamente relacionadas com os seguintes fatores^[6,11]: características da barrica (espécies botânicas, características conferidas pela tecnologia de tanhoaria e dimensão da barrica); condições da cave (temperatura, humidade relativa e circulação de ar) e operações de acabamento (atesto com o mesmo destilado vínico para compensar a perda por evaporação, adição de água para diminuir o teor alcoólico, e a agitação para homogeneizar a aguardente vínica e potenciar a extração de compostos da madeira).

No entanto, a utilização de barricas para o envelhecimento da aguardente vínica contrasta com o atual cenário de produção sustentável. De facto, o uso da barrica encontra-se associado a um custo mais elevado, longo tempo de envelhecimento e tempo de uso limitado, o que diminui a produtividade e aumenta o custo do produto final^[11]. Além disto, a reutilização da barrica para o envelhecimento de uma nova aguardente implica uma redução da extração dos compostos de interesse, atribuindo-lhe propriedades químicas menos acentuadas, isto é, menos envelhecida e evoluída, e com menor valor sensorial. Neste contexto, e principalmente por razões ambientais e económicas, estão a ser equacionadas alternativas à barrica de madeira.

Entre as tecnologias de envelhecimento alternativo aplicadas no desenvolvimento e envelhecimento de destilados, a técnica de micro-oxigenação atualmente tem sido a mais promissora.

Técnica de micro-oxigenação

A técnica de micro-oxigenação (MOX) foi formal-

mente desenvolvida em França, em 1995, numa tentativa de replicar e acelerar o processo de envelhecimento de vinho em depósitos de aço inoxidável, bem como de diferenciá-lo, com o principal objetivo de ir ao encontro das expectativas dos consumidores e da indústria^[12]. Atualmente, a MOX também tem sido aplicada durante a vinificação devido aos seus benefícios: estabilização da cor, redução da adstringência e melhoria do aroma^[12,13].

A MOX consiste na introdução de pequenas e controladas quantidades de oxigénio na bebida conservada em depósito através de um difusor microporoso (Figura 1). Normalmente, o difusor produz pequenas bolhas de oxigénio que se dissolvem na bebida. O difusor permite um fluxo lento e contínuo de oxigénio, sendo possível regulá-lo durante o processo de envelhecimento^[13].

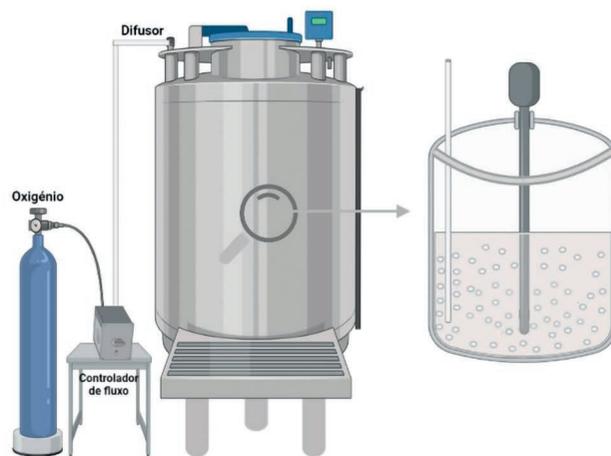


Figura 1 – Aplicação da técnica de micro-oxigenação (MOX) em bebidas.

Uma condição crucial da MOX é a introdução de oxigénio a uma taxa igual ou inferior à taxa de consumo da bebida, evitando assim uma excessiva oxidação^[14]. Por outro lado, a dimensão do depósito utilizado é também importante, pois a sua altura tem de ser suficiente para permitir a dissolução do oxigénio. Outra variável de controlo é a temperatura da bebida, dado que tem um efeito relevante na solubilidade do oxigénio e na velocidade das reações de oxidação; deve estar compreendida entre 15 e 16 °C, uma vez que temperaturas mais elevadas provocam uma menor solubilidade do oxigénio^[12,15].

É recomendado que a temperatura da adega/cave de envelhecimento seja controlada em cerca de 16 °C para aplicação da MOX^[15]. O resultado da aplicação da MOX depende, pois, fortemente do controlo destes fatores.

A MOX não inclui a exposição passiva ao oxigénio que ocorre durante o envelhecimento em barricas (Tecnologia Tradicional de Envelhecimento – TTE)^[5]. Importa salientar que, no processo de envelhecimento específico da aguardente vínica, a técnica MOX isoladamente não contribui para a formação da cor, do aroma e do sabor incorporados na bebida pela barrica de madeira. Por esta razão, a técnica MOX é sempre conjugada com a adição de aduelas de madeira ao destilado vínico no depósito de aço inoxidável, denominada de Tecnologia Alternativa de Envelhecimento (TAE), a fim de mimetizar a TTE.

Tecnologia Alternativa de Envelhecimento

A TAE (MOX conjugada com aduelas de madeira) aplicada a aguardente vínica em depósitos de aço inoxidável reproduz o processo de envelhecimento que ocorre em barricas, em modo sustentável^[11, 13]: menos tempo, custo inferior e menor impacto ambiental (Figura 2). Além disso, a aplicação da TAE permite reduzir a perda por evaporação e a ocupação do espaço de armazenagem. Nesta técnica conjugada, a quantidade de aduelas inseridas no

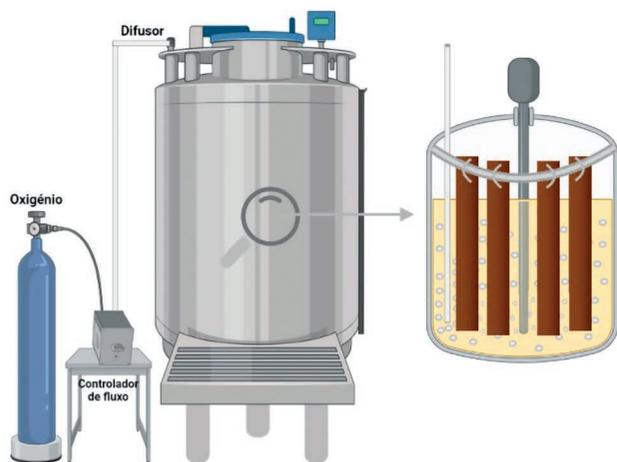


Figura 2 – Aplicação da Tecnologia Alternativa de Envelhecimento (micro-oxigenação conjugada com aduelas de madeira) em aguardente vínica.

depósito de aço inoxidável é calculada de forma a reproduzir a relação superfície/volume de uma barrica. As aduelas são tratadas termicamente em forno industrial sob controlo de temperatura para garantir o nível de queima desejado.

Nos últimos anos, o Polo de Inovação de Dois Portos/INIAV, através dos projetos de investigação CENTRO 2020 [CENTRO-04-3928-FEDER-000028] e OXYREBRAND [POCI-01-0145-FEDER-027819], tem liderado o estudo dos efeitos da aplicação de diferentes fluxos de MOX no envelhecimento de aguardente vínica^[16-25] com o objetivo imperativo de selecionar a opção tecnológica mais adequada para a qualidade e sustentabilidade do processo, e compreender a química do envelhecimento relacionada com esta tecnologia.

Os nossos resultados demonstram que a TAE (MOX conjugada com aduelas de madeira) confere melhorias nas características físico-químicas e sensoriais da aguardente vínica (Figuras 3 e 4), durante o seu envelhecimento:

- i) Evolução da cor – a aplicação do nível MOX mais intenso reflete-se nas características cromáticas da aguardente envelhecida: maior intensidade da cor e existência de tonalidades amarela e vermelha mais acentuadas (cor topázio), sinónimo de evolução mais célere^[16, 18, 22];
- ii) Composição fenólica – ocorre uma maior extração dos diferentes grupos de compostos da madeira, em especial os compostos fenólicos, devido à sua interação facilitadora (madeira-aguardente). Este enriquecimento fenólico é mais acentuado nas aguardentes com a aplicação do nível MOX mais intenso, obtendo uma bebida com maior atividade antioxidante, aumentando a sua qualidade e valor^[16, 18, 20, 22];
- iii) Composição mineral – não foram observadas diferenças significativas na composição mineral entre a Tecnologia Alternativa e a Tecnologia Tradicional^[17, 24];
- iv) Aroma – composição aromática distinta das envelhecidas nas barricas; pois destacam-se os teores mais elevados de fenóis voláteis, compostos com origem na madeira e que se encontram associados aos aromas a madeira, torrado e a

fumo^[19, 21, 23];

- v) Sabor – as aguardentes são diferenciadas, sendo que o nível de MOX mais intenso está associado à maior qualidade global ao fim de 12 meses de envelhecimento^[19, 21];
- vi) Conservação – as diferenças induzidas na composição físico-química e na atividade antioxidante

da aguardente pela tecnologia de envelhecimento, designadamente pelos diferentes fluxos de MOX aplicados, mantiveram-se após 12 meses de conservação em garrafa, reforçando que esta tecnologia é adequada para qualidade das aguardentes envelhecidas^[25].

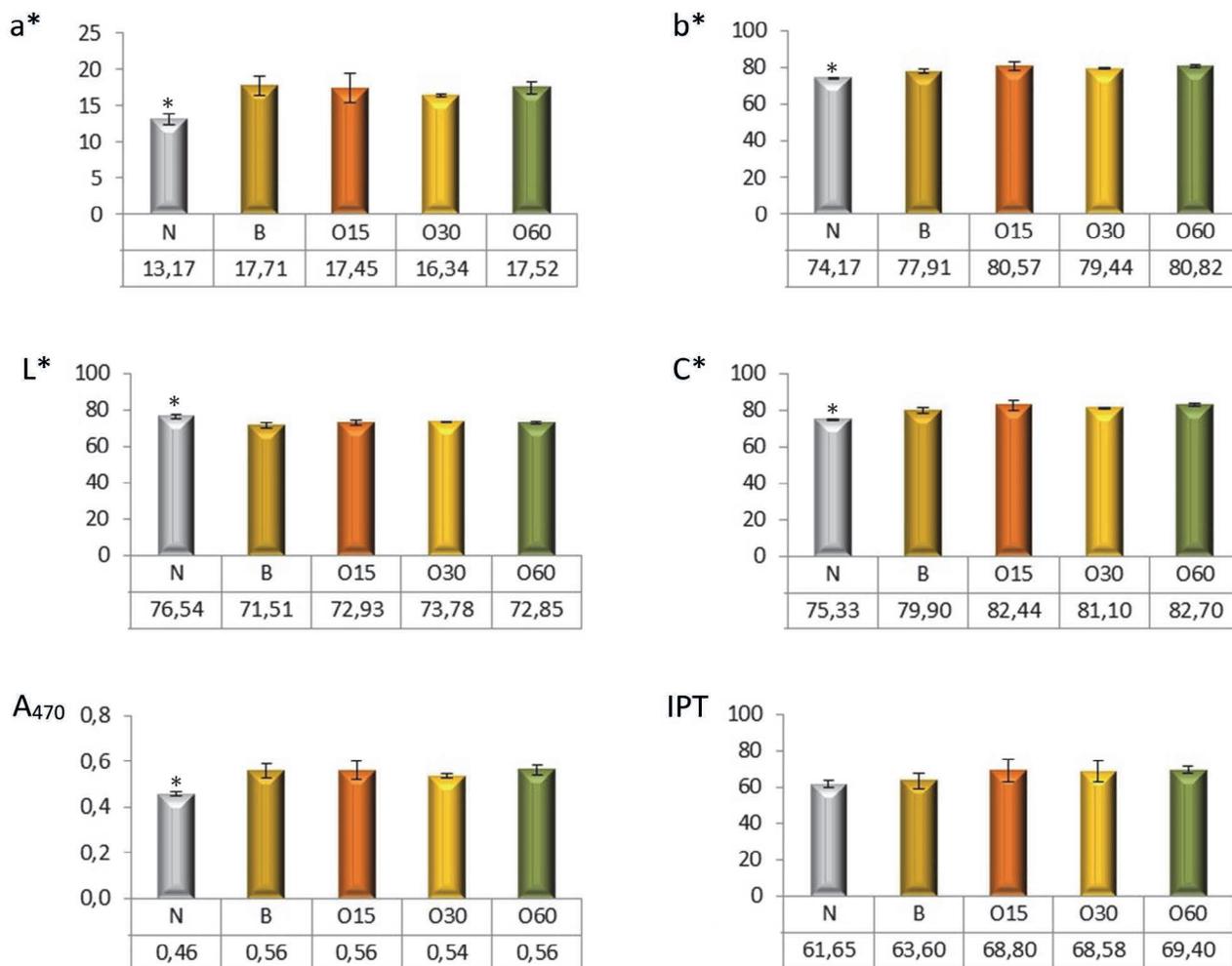


Figura 3 – Aguardentes víquicas envelhecidas em madeira de castanheiro português pela Tecnologia Tradicional (TTE) e Alternativa (TAE). TTE: envelhecimento em barrica (B). TAE: MOX com aduelas de madeiras aplicada em depósitos usando três fluxos diferentes (O15: 2 mL/L/mês de oxigénio puro durante 15 dias e 0,6 mL/L/mês de oxigénio puro de 15 a 365 dias; O30: 2 mL/L/mês de oxigénio puro durante 30 dias e 0,6 mL/L/mês de oxigénio puro de 30 a 365 dias; O60: 2 mL/L/mês de oxigénio puro durante 60 dias e 0,6 mL/L/mês de oxigénio puro de 60 a 365 dias de 2 mL/L/mês de oxigénio puro) e um controlo sem fluxo de oxigénio (N: fluxo de 20 mL/L/mês de azoto puro durante 365 dias). Após 12 meses de envelhecimento, as aguardentes víquicas foram engarrafadas e analisadas. Os gráficos de barras apresentam os valores médios das características cromáticas: a* – coordenada que varia entre a tonalidade verde (-a*) e a tonalidade vermelha (+a*); b* – coordenada que varia entre a tonalidade azul (-b*) e a tonalidade amarela (+b*); L* – luminosidade (inverso da intensidade da cor); C* – saturação; A₄₇₀ (cor castanha). São também apresentados os valores médios do Índice de Polifenóis Totais (IPT)^[22]. Análise estatística: no gráfico de barras, a barra vertical com asterisco (*) indica a existência de diferenças significativas entre as modalidades (N, B, O15, O30 e O60).



Figura 4 – Aguardentes vínicas envelhecidas em madeira de castanheiro português: (A) Tecnologia Alternativa e (B) Tecnologia Tradicional (barrica).

A TAE permite também evidenciar o papel central do oxigénio no processo de envelhecimento da aguardente, que envolve as reações de extração e de oxidação de um elevado número de compostos de interesse para a qualidade final da bebida.

Considerações finais

A Tecnologia Alternativa (MOX conjugada com aduelas de madeira) reproduz os benefícios sensoriais do envelhecimento em barricas, em menos tempo, custo inferior e menor impacto ambiental. Na cadeia de produção, representa um impacto positivo, pois a MOX permite utilizar diferentes espécies botânicas lenhosas, previamente estudadas para o efeito, e um maior aproveitamento das madeiras. Deste modo, também incentiva a utilização de espécies botânicas mais bem adaptadas ao ecossistema Ibérico, bem como as espécies autóctones, como, por exemplo, o castanheiro, contribuindo para o desenvolvimento de aguardentes vínicas com diferentes perfis químicos. Além disso, o envelhecimento com diferentes madeiras proporciona novas experiências sensoriais aos consumidores e, desta maneira, contribui para o aumento do consumo de bebidas regionais, utilizando os recursos locais de forma responsável e sustentável. 🍷

Agradecimentos

Os autores agradecem o financiamento dos Projetos CENTRO-04-3928-FEDER-000028 (União Europeia) e POCI-01-0145-FEDER-027819 (FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia).

Referências

- [1] Regulamento (UE) 2019/787 do Parlamento Europeu e do Conselho de 17 de abril de 2019. Relativo à definição, designação, apresentação e rotulagem das bebidas espirituosas, à utilização das denominações das bebidas espirituosas na apresentação e rotulagem de outros géneros alimentícios e à proteção das indicações geográficas das bebidas espirituosas, à utilização de álcool etílico e de destilados de origem agrícola na produção de bebidas alcoólicas, e que revoga o Regulamento (CE) n.º 110/2008. *Jornal Oficial da União Europeia*, L130:1–54.
- [2] Décret n.º 2009-1285 (2009). Appellations d'origine contrôlée "Armagnac", "Blanche Armagnac", "Bas Armagnac", "Haut Armagnac" et "Armagnac-Ténarèze". In: *Journal Officiel De La République Française*, 25 octobre 2009, 247:17916–17927.
- [3] Décret n.º 2009-1146 (2009). Appellation d'origine contrôlée "Cognac" ou "Eau-de-vie de Cognac" ou "Eau-de-vie des Charentes". In: *Journal Officiel De La République Française*, 24 septembre 2009, 221:15619–15628.
- [4] Portaria n.º 57/2021 de 12 de março (2021). Define o regime de produção e comércio dos vinhos e demais produtos vitivinícolas com direito às Denominações de Origem Protegidas (DOP). *Diário da República*, 1ª série, nº 50:12-45.
- [5] Del Alamo-Sanza, M; Nevares, I. (2018). Oak wine barrel as an active vessel: A critical review of past and current knowledge. *Critical Reviews in Food Science Nutrition*, 58(16):2711–2726.
- [6] Canas, S. (2017). Phenolic composition and related properties of aged wine spirits: Influence of barrel characteristics. A review. *Beverages*, 3:55.
- [7] Canas, S.; Caldeira, I.; Belchior, A.P. (2013). Extraction/oxidation kinetics of low molecular weight compounds in wine brandy resulting from different ageing technologies. *Food Chemistry*, 138:2460–2467.
- [8] Canas, S.; Belchior, A.P.; Falcão, A.; Gonçalves, J.A.; Spranger, M.; Sousa, R. (2007). Effect of heat treatment

- on the thermal and chemical modifications of Oak and Chestnut wood used in brandy ageing. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, **22**(1):5-14.
- [9] Caldeira, I.; Anjos, O.; Portal, V.; Belchior, A.P.; Canas, S. (2010). Sensory and chemical modifications of wine-brandy aged with chestnut and oak wood fragments in comparison to wooden barrels. *Analytica Chimica Acta*, **660**(1-2):43-52.
- [10] Caldeira, I.; Anjos, O.; Belchior, A.P.; Canas, S. (2017). Sensory impact of alternative ageing technology for the production of wine brandies. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, **32**(1):12-22.
- [11] Canas, S.; Caldeira, I.; Fernandes, T.A.; Anjos, A.; Belchior, A.P.; Catarino, S. (2022). Sustainable use of wood in wine spirit production. In: *Improving Sustainable Viticulture and Winemaking Practices*, Chapter 14, 259-280, Costa J.M., Catarino S., Escalona J.M., Piergiorgio Comuzzo (Eds.), Elsevier, London.
- [12] Gómez-Plaza, E.; Cano-López, M. (2011). A review on micro-oxygenation of red wines: Claims, benefits and the underlying chemistry. *Food Chemistry*, **125**(4):1131-1140.
- [13] Gómez-Plaza, E.; Bautista-Ortín, A.B. (2019). Emerging Technologies for Aging Wines: Use of Chips and Micro-Oxygenation. In: *Red Wine Technology*, Chapter 10, 149-162, Morata, A.; Ed. Academic Press.
- [14] Anli, R.E.; Cavuldak, Ö.A. (2012). A review of micro-oxygenation application in wine. *Journal of the Institute of Brewing*, **118**(4):368-385.
- [15] Chiciuc, I.; Farines, V.; Mietton-Peuchot, M.; Devatine, A. (2010). Effect of Wine Properties and Operating Mode upon Mass Transfer in Micro-Oxygenation. *International Journal of Food Engineering*, **6**(6):1-37.
- [16] Canas, S.; Caldeira, I.; Anjos, O.; Belchior, A.P. (2019). Phenolic profile and colour acquired by the wine spirit in the beginning of ageing: Alternative technology using micro-oxygenation vs. traditional technology. *LWT – Food Science and Technology*, **111**:260-269.
- [17] Canas, S.; Danalache, F.; Anjos, O.; Fernandes, T.A.; Caldeira, I.; Santos, N.; Fargeton, L.; Boissier, B.; Catarino, S. (2020). Behaviour of low molecular weight compounds, iron and copper of wine spirit aged with chestnut staves under different levels of micro-oxygenation. *Molecules*, **25**:5266.
- [18] Anjos, O.; Martínez Comesaña, M.; Caldeira, I.; Pedro, S.I.; Eguía Oller, P.; Canas, S. (2020). Application of Functional Data Analysis and FTIR-ATR Spectroscopy to Discriminate Wine Spirits Ageing Technologies. *Mathematics*, **8**:896.
- [19] Granja-Soares, J.; Roque, R.; Cabrita, M.J.; Anjos, O.; Belchior, A.P.; Caldeira, I.; Canas, S. (2020). Effect of innovative technology using staves and micro-oxygenation on the odorant and sensory profile of aged wine spirit. *Food Chemistry*, **333**:127450.
- [20] Nocera, A.; Ricardo-Da-Silva, J.M.; Canas, S. (2020). Antioxidant activity and phenolic composition of wine spirit resulting from an alternative ageing technology using micro-oxygenation: A preliminary study. *Oeno One*, **54**:485-496.
- [21] Caldeira, I.; Vitória, C.; Anjos, O.; Fernandes, T.A.; Gallardo, E.; Fargeton, L.; Boissier, B.; Catarino, S.; Canas, S. (2021). Wine spirit ageing with chestnut staves under different micro-oxygenation strategies: Effects on the volatile compounds and sensory profile. *Applied Sciences*, **11**:3991.
- [22] Canas, S.; Anjos, O.; Caldeira, I.; Fernandes, T. A.; Santos, N.; Lourenço, S.; Granja-Soares, J.; Fargeton, L.; Boissier, B.; Catarino, S. (2022). Micro-oxygenation level as a key to explain the variation in the colour and chemical composition of wine spirits aged with chestnut wood staves. *LWT – Food Science and Technology*, **154**:112658.
- [23] Anjos, O.; Caldeira, I.; Fernandes, T.A.; Pedro, S.I.; Vitória, C.; Oliveira-Alves, S.; Catarino, S.; Canas, S. (2022). PLS-R Calibration Models for Wine Spirit Volatile Phenols Prediction by Near-Infrared Spectroscopy. *Sensors*, **22**:286.
- [24] Catarino, S.; Thanasi, V.; Morin, G.; Anjos, O.; Fernandes, T.A.; Caldeira, I.; Fargeton, L.; Boissier, B.; Canas, S. (2022). Shedding Light on Metals Release from Chestnut Wood to Wine Spirit Using ICP-MS. *Foods*, **11**:3617.
- [25] Oliveira-Alves, S.; Lourenço, S.; Anjos, O.; Fernandes, T.A.; Caldeira, I.; Catarino, S.; Canas, S. (2022). Influence of the storage in bottle on the antioxidant activities and related chemical characteristics of wine spirits aged with chestnut staves and micro-oxygenation. *Molecules*, **27**:106.