



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE SUBSTÂNCIAS
VOLÁTEIS EM VINHOS DO RIO GRANDE DO
SUL**

Caroline Brasil Melo Vieira

**Belo Horizonte-MG
2013**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE SUBSTÂNCIAS
VOLÁTEIS EM VINHOS DO RIO GRANDE DO
SUL**

Caroline Brasil Melo Vieira

Monografia apresentada ao curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof^a.Dra. Ana Maria Resende de Machado

Banca examinadora:

Prof^a. Dra. Ana Maria Resende de Machado (orientadora)

Prof^a. Dra. Adriana Akemi Okuma

Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia

Monografia aprovada em 05 de Setembro de 2013

**Belo Horizonte-MG
2013**

AGRADECIMENTOS

À prof^a. Dra Ana Maria pela disposição em me orientar mesmo diante de tantas outras tarefas. Muito obrigada pelos ensinamentos e pela paciência.

À Raquel, aluna do CEFET-MG, que dedicou parte do seu tempo livre para me orientar no laboratório.

Aos meus familiares por me proporcionarem momentos felizes e de distração ao lado deles.

À Deus pela proteção, saúde e principalmente por ter escolhido pessoas tão boas e especiais para trabalharem ao meu lado.

LISTA DE ABREVIATURAS

BRDE – Banco Regional de Desenvolvimento do Extremo Sul

CLAE– Cromatografia Líquida de alta eficiência

CW – Carbowax

CG-ES – Cromatografia gasosa – Espectrometria de Massas

EFS – Extração em fase sólida

INPI - Instituto Nacional de Propriedade Industrial

IP - Indicação de Procedência

ELL – Extração líquido-líquido

MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento

MEFS – Microextração em fase sólida

PA - Poliacrilato

PDMS – Polidimetilsiloxano

PDMS-DVB – Polidimetilsiloxano-divinilbenzeno

PVP - Polivinilpirrolidona

PIQ's - Padrões de Identidade e Qualidade

UVIBRA - União Brasileira de Vitivinicultura

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1: Mapa das regiões vitivinícolas do Brasil.....	5
Figura 2: Mapa das regiões gaúchas produtoras de vinhos finos.....	7
Figura 3: Mapa da Serra Gaúcha com as principais regiões vitivinicultoras.....	8
Figura 4: Principal reação ocorrida na fermentação malolática.....	15
Figura 5: Fórmula estrutural do 2,4,6-tricloroanisol.....	17
Figura 6: Principais funções orgânicas presentes nos vinhos.....	19
Figura 7: Fórmulas estruturais da Glicose e Frutose.....	20
Figura 8: Formação de alcoóis superiores a partir de aminoácidos.....	20
Figura 9: Principais ácidos encontrados nos vinhos.....	21
Figura 10: Reação de esterificação a partir de ácidos orgânicos.....	21
Figura 11: Fórmula estrutural dos isômeros do resveratrol.....	22
Figura 12: Formação por via enzimática dos aldeídos e alcoois em C6 a partir dos ácidos.....	26
Figura 13: Fórmula estrutural de diferentes terpenos.....	27
Figura 14: Fórmula estrutural da β -damascenona.....	27
Figura 15: Fórmula estrutural da diidro- β -ionona.....	28
Figura 16: Fórmula estrutural da 2,3-butanodiona.....	28
Figura 17: Reação de formação de lactonas.....	30
Figura 18: Representação dos componentes de uma fibra empregados em MEFS.....	32
Figura 19: Modos de extração por MEFS.....	32
Figura 20: Esquema básico de um cromatógrafo a gás.....	34
Figura 21: Sistema empregado no processo de extração das substâncias voláteis via MEFS.....	38
Figura 22: Distribuição percentual das classes de compostos voláteis identificados nos vinhos.....	41
Figura 23: Cromatograma das substâncias voláteis do vinho "Cabernet Sauvignon".....	44
Figura 24: Fórmulas estruturais dos alcoóis terpênicos.....	46

Figura 25: Fórmulas estruturais das cetonas norisoprenóides.....	46
Figura 26: Cromatograma dos compostos voláteis do vinho "Riesling".....	53
Figura 27: Fórmula estrutural da 5-Pentildiidro-2(3H)-furanona....	54
Figura 28: Fórmula estrutural da 2-vinil-diidrofuran2-ona.....	54
Figura 29: Cromatograma dos compostos voláteis do vinho "Merlot".....	60
Figura 30: Classe de compostos identificados nos vinhos procedentes de cada cultivar de uva.....	61
Fluxograma 1: Resumo das etapas de produção de vinho.....	18

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1: Classificação dos vinhos de acordo com a Lei nº 10970 de 12/11/ 2004.....	11
Tabela 2: Limites para a composição do vinho de mesa fixados pelo MAPA.....	12
Tabela 3: Substâncias comuns em todas as amostras de vinhos.....	43
Tabela 4: Substâncias identificadas em vinhos “Cabernet Sauvignon” e a respectiva área relativa.....	47
Tabela 5: Compostos específicos da uva “Cabernet Sauvignon”.....	52
Tabela 6: Compostos identificados em vinho “Riesling” através da CG-EM.....	55
Tabela 7: Compostos específicos da uva “Riesling”.....	59
Tabela 8: Compostos identificados em vinho “Merlot”.....	62
Tabela 9: Compostos específicos da uva “Merlot”.....	66

Quadro 1: Algumas variedades de uvas tintas e brancas cultivadas no Brasil

Quadro 2: Compostos que contribuem para o “flavour” das uvas e vinhos e a respectiva percepção sensorial.

Quadro 3: Compostos precursores de aroma encontrados nas uvas e as respectivas substâncias dele derivadas, que influenciam no aroma dos vinhos.

Quadro 4: Dados referentes aos vinhos utilizados para a identificação de compostos voláteis

RESUMO

ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE SUBSTÂNCIAS VOLÁTEIS EM VINHOS DO RIO GRANDE DO SUL

VIEIRA, C. B. M. ; MACHADO, A. M. R.

O aroma e o sabor são quesitos importantes para a qualidade sensorial dos vinhos. As substâncias voláteis são aquelas que contribuem para o aroma do vinho e elas pertencem às diversas funções orgânicas, como alcoóis, ésteres, ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas e terpenos. Neste trabalho, as substâncias voláteis de vinhos do Rio Grande do Sul elaborados com diferentes cultivares de uvas, tais como "Cabernet Sauvignon", "Merlot" e "Riesling" foram identificadas por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas após Microextração em fase sólida para avaliação do perfil cromatográfico de cada tipo de vinho. Identificaram-se 90 substâncias mediante comparação dos espectros obtidos com aqueles apresentados pelo banco de dados da biblioteca NIST e por comparação com o índice de Kovats. Em todas as amostras foram identificados oito substâncias que são majoritárias: etanol, 3-metilbutan-1-ol, feniletanol, acetato de etila, lactato de etila, acetato de isoamila, hexanoato de etila, succinato de dietila, octanoato de etila, decanoato de etila e dodecanoato de etila. Por fim, observou-se que os vinhos da uva "Cabernet Sauvignon" apresentaram 28 substâncias específicas enquanto os vinhos da uva "Riesling" apresentaram 21 e os vinhos da uva "Merlot", seis substâncias. Os resultados obtidos são fundamentais para diferenciar vinhos de uma mesma região elaborados com diferentes cultivares de uva ou também para diferenciar vinhos de diferentes regiões.

Palavras-chave: compostos voláteis, cromatografia, vinhos.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	ORIGEM DO VINHO.....	3
2.2	VITIVINICULTURA NO BRASIL.....	4
2.2.1	<i>Vitivinicultura no Rio Grande do Sul.....</i>	<i>6</i>
2.3	TIPOS DE UVAS.....	9
2.4	TIPOS DE VINHOS.....	10
2.5	PROCESSO DE PRODUÇÃO DO VINHO.....	12
2.6	COMPOSIÇÃO DO VINHO.....	19
2.6.1	<i>Aroma dos vinhos.....</i>	<i>23</i>
2.6.2	<i>Compostos voláteis responsáveis pelo aroma dos vinhos.....</i>	<i>26</i>
2.7	TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO DOS COMPONENTES VOLÁTEIS DO VINHO.....	30
2.8	ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	33
2.8.1	<i>Índice de Retenção de Kovats.....</i>	<i>35</i>
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1	MATERIAIS.....	37
3.1.1	<i>Amostras.....</i>	<i>37</i>
3.1.2	<i>Reagentes.....</i>	<i>38</i>
3.2	MÉTODOS.....	38
3.2.1	<i>Pré-tratamento da amostra por SPME.....</i>	<i>38</i>
3.2.2	<i>Condições Instrumentais do CG-EM.....</i>	<i>39</i>
3.2.3	<i>Identificação dos compostos voláteis.....</i>	<i>39</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ANÁLISES.....	39
4.2	COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS NOS VINHOS.....	40
5	CONCLUSÃO.....	67
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

O vinho é definido, segundo a legislação brasileira, como sendo “uma bebida proveniente exclusivamente da fermentação alcoólica de uva madura e fresca ou de suco de uva fresca”. A vitivinicultura, processo ou desenvolvimento que envolve o cultivo da uva e a fabricação de vinho é uma atividade muito importante no Brasil, sendo o estado do Rio Grande do Sul o que concentra mais de 90% da produção vinícola do país, onde são localizadas as melhores vinícolas brasileiras. As principais regiões produtoras de uvas e vinhos no estado são a Serra Gaúcha, Serra do Sudoeste e Campanha. A Serra Gaúcha é a principal região produtora, destacando-se as cidades de Bento Gonçalves, Garibaldi e Caxias do Sul, seguidas de Flores da Cunha, Farroupilha e Canela.

O vinho, avaliado do ponto de vista químico, é uma matriz complexa que, além dos componentes principais água e etanol, contém grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Esta composição é influenciada por muitos fatores relacionados às particularidades da área de produção: cultivar da uva, solo e clima, microbiota natural, fatores biológicos, técnica de vinificação, transporte e armazenamento. Esses compostos também podem ser classificados como sendo voláteis e não voláteis, caracterizando o aroma e sabor dos vinhos. O sabor é atribuído aos compostos não voláteis, tais como açúcares, sais e ácidos, determinando os cinco gostos básicos conhecidos como doce, salgado, amargo, azedo e umami. Os compostos voláteis conferem características ao aroma do vinho e é devido a combinação de diferentes compostos como alcoóis, ésteres, ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas e terpenos. Desta maneira, a composição volátil representa a impressão digital de uma determinada variedade de uva e pode ser usada para diferenciar vinhos da mesma variedade proveniente de diferentes regiões ou para distinguir variedades de uva.

O desenvolvimento da Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) levou a um rápido aumento do número de compostos voláteis identificados em vinho e a uma melhor compreensão dos parâmetros ou fatores que tornam os vinhos distintos uns dos outros. A

análise destes compostos requer uma etapa prévia de isolamento e concentração. A microextração em fase sólida no modo "headspace" (HS-MEFS) é uma técnica na qual a amostragem, extração e concentração são realizadas em uma única etapa. Com ela, um número muito maior de compostos voláteis em bebidas alcoólicas foi identificado.

Considerando, portanto, que os vinhos possuem variedades de aromas quando são elaborados por diferentes cultivares de uvas, buscou-se identificar os compostos voláteis em vinhos do Rio Grande do Sul por Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas após Microextração em fase sólida em busca da diferença entre os perfis cromatográficos de vinhos elaborados com as uvas "Cabernet Sauvignon", "Merlot" e "Riesling".

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Origem do vinho

A história da produção de vinho começou a ser escrita por volta de 6500-6000 anos a.C. onde gregos e romanos tiveram papéis importantes na difusão da cultura da bebida em suas várias colônias, como Itália, França e Espanha (SANTOS,2008).

As mais antigas sementes de uvas *Vitis Vinifera* foram encontradas na Georgia e datam de 7000-5000 a.C. (GENISHEVA, 2007), mas foi durante o período do domínio grego sobre o Mediterrâneo, entre século VIII e VI a.C, que a viticultura (cultivo das vinhas) ganhou força e a uva se tornou um dos mais importantes produtos agrícolas da região, juntamente com a azeitona e os cereais (MALHEIROS, 2006).

No Antigo Egito, o vinho era um produto de prestígio majoritariamente consumido pelas classes elevadas da sociedade e pela família real. Tinha grande importância nos rituais religiosos, sendo consumido como libação aos deuses ou enterrado com os mortos para proveito na posteridade. O vinho também era considerado veículo para substâncias medicinais, como ervas e especiarias, e elemento dotado de propriedades terapêuticas próprias (MALHEIROS, 2006).

Historiadores mencionam que na Antiguidade muitos estudiosos, como Plínio, o Velho, produziam listas comentadas dos vinhos de seu tempo. Eles os classificavam como mais ou menos doces e mais ou menos fortes, separando-os de acordo com a região de origem. O aroma e a cor dos vinhos eram considerados importantes e também já se percebiam uma relação entre a qualidade do vinho e a sua idade, embora não esteja claro se isto significava um reconhecimento de que o vinho ficava melhor com o tempo ou de que apenas os bons vinhos podiam envelhecer (MALHEIROS, 2006).

Em quase todas as culturas antigas o vinho estava de alguma forma associado à divindade e rituais religiosos. A mais duradoura conotação religiosa dentre as desenvolvidas pelo mundo clássico foi a associação entre o vinho e o deus grego Dionísio (posteriormente renomeado como deus Baco pelos romanos). Fortemente valorizada entre os judeus, as videiras, as uvas e o vinho permanecem símbolos também da religião Cristã, sendo a

bebida encorpada como parte importante da teologia e do ritual. Foi durante a Idade Média que a Igreja Católica financiou e estimulou a produção e disseminação do vinho pelo mundo.

Ao final da Idade Média, as regiões especializadas na produção de uvas e vinhos são mais claramente definidas – entre elas Bordeaux, Borgonha e Alsácia na França, e Toscana, na Itália, - ao passo que o público consumidor de maior poder aquisitivo também se torna mais seletivo (MALHEIROS, 2006).

2.2 Vitivinicultura no Brasil

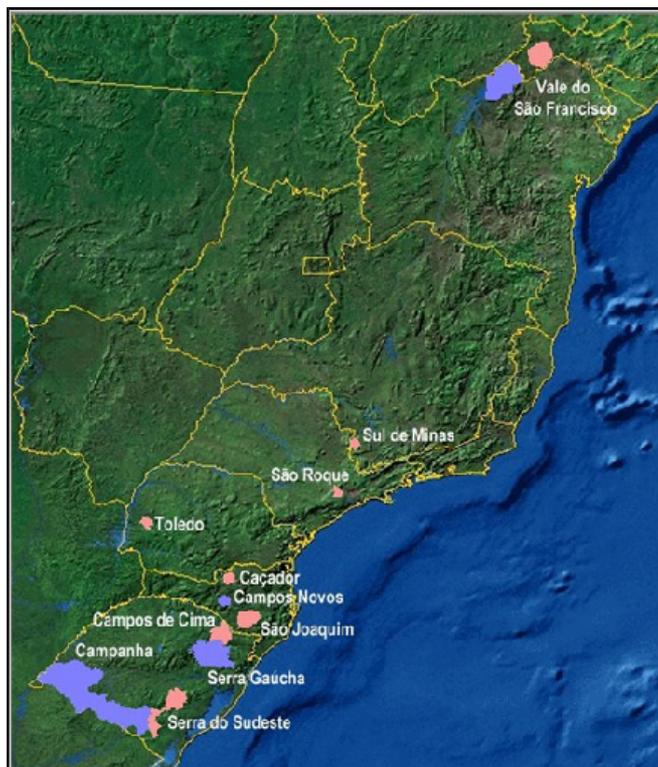
A vitivinicultura, processo ou desenvolvimento que envolve o cultivo da uva e a fabricação de vinho é uma atividade muito importante no Brasil. Esta atividade foi introduzida no país pela missão liderada por Martim Afonso de Souza que, por determinação de D. João VI, deu início ao processo de colonização brasileira. Brás Cubas é considerado o primeiro vitiviniculor brasileiro, tendo produzido o primeiro vinho elaborado no Brasil em 1551, na cidade de Tatuapé, em São Paulo, com uvas provenientes de mudas vindas de Douro, localizada na Ilha de Madeira, e da região do Alentejo, em Portugal (GALVÃO (1992) *apud* SOUZA (2001)).

A partir da década de 70, a vitivinicultura brasileira foi marcada por investimentos de grandes empresas estrangeiras na produção de uvas e vinhos no Rio Grande do Sul. A área cultivada com uvas viníferas, uvas destinadas à produção de vinhos finos, foi ampliada e a indústria vinícola passou a utilizar tecnologias mais modernas, aprimorando a qualidade do vinho (BRDE, 2005).

Atualmente, o Brasil ocupa o 19º lugar mundial na produção de uvas, com 1,22 milhões de toneladas/ano (EINLOFT, 2012), e o 14º produtor mundial de vinhos (OIV, 2012). O comportamento da produção e do mercado de vinhos no Brasil é complexo, pois cada região produtora possui realidades diferentes como condições climáticas, tipos de solo e topografia que influenciam na qualidade final da bebida (AZEVEDO, 2007).

As principais regiões produtoras de vinhos finos no Brasil estão localizadas nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e no Vale do São Francisco (estados de Pernambuco e Bahia) (Figura 1; p. 5). O maior polo nacional da vitivinicultura está localizado no Rio Grande do Sul, de onde

saem 90,0% dos vinhos e dos espumantes produzidos no país (AZEVEDO, 2007). O estado possui 617 vinícolas, nas quais 211 comercializam vinhos finos (MIELE, 2004).



Fonte: www.academiadovinho.com.br

Figura 1: Mapa das regiões vitivinícolas do Brasil.

Santa Catarina é o segundo maior fabricante nacional de vinhos (BRDE, 2005), mas é responsável por apenas 4% da produção brasileira de uvas, estando em 6º lugar na produção de uvas (JUNIOR *et al.*, 2007). A produção de vinhos finos se dá predominantemente na região do Planalto Serrano, com destaque para São Joaquim. A região de São Joaquim apresenta diversas condições mesoclimáticas, que podem ser favoráveis para a maturação de variedades de uvas em épocas mais tardias (BURIN, 2010). Outra região importante é o Alto Vale do Rio do Peixe que é responsável por cerca de 80% da produção de uva e vinho no estado e o cultivo apresenta um perfil parecido com o da serra gaúcha.

O Vale do São Francisco, com seu clima quente e árido têm mostrado grande potencial vinícola, se consolidando como região produtora de vinhos tropicais de qualidade. Sua produção corresponde a 7,5 milhões de litros de vinhos finos e espumantes ao ano (mais de 15% da produção nacional), possuindo uma área de 800 hectares de uvas viníferas (OLIVEIRA, 2011).

Diversas empresas, entre nacionais e européias, engarrafam cerca de dez marcas diferentes de vinho e já processam seis milhões de litros da bebida por ano.

Existem ainda outras regiões produtoras de vinhos, mas não necessariamente de vinhos finos, como São Roque, no estado de São Paulo e a região sul de Minas Gerais, que produzem vinhos de mesa (SANTOS, 2008).

Nas regiões tradicionais ou nos novos polos, a modernização tecnológica e genética tem favorecido a participação brasileira no mercado internacional de uvas de mesa, sucos e vinhos. Cada polo possui suas características culturais, climáticas, tecnológicas e mercadológicas diferenciadas, produzindo vinhos e espumantes bem distintos e gerando uma cadeia produtiva claramente segmentada (REETZ, 2004 *apud* AZEVÊDO, 2007). Em todas essas áreas o enoturismo tem sido usado como veículo para gerar oportunidades de negócio e rendimentos adicionais. Além de diversificar a economia rural e gerar renda, o agroturismo tem o importante papel de preservar a identidade visual e cultural das comunidades e paisagens rurais (WILLIAMS, 2001 *apud* AZEVÊDO, 2007).

2.2.1 Vitivinicultura no Rio Grande do Sul

O Rio Grande do Sul é o principal polo de produção de uvas no país, possuindo uma área de 50.389 hectares, o que representa 53,9% da área total do país (MELLO, 2010). De acordo com a União Brasileira de Vitivinicultura (UVIBRA), foram produzidos 300 milhões de litros de vinho e mosto em média por ano, entre 2007 e 2012, representando 90% da produção nacional, sendo que 15% deste total são uvas viníferas e 85% são de uvas comuns destinadas à produção de vinho comum e consumo in natura (UVIBRA, 2013).

As principais regiões produtoras de uvas e vinhos no estado são a Serra Gaúcha, Serra do Sudoeste e Campanha. A primeira delas é considerada a região tradicional de produção vitivinícola e as duas últimas emergentes (EINLOFT, 2012) (Figura 2; p. 7).



www.academiadovinho.com.br

Figura 2: Mapa das regiões gaúchas produtoras de vinhos finos.

A Serra Gaúcha é a maior região produtora dentro do Rio Grande do Sul, sendo responsável por 88% da produção de uvas e 96% da elaboração de vinho e mosto do estado (SOUZA, 2001). Essa região é composta por 35 municípios (Figura 3; p. 8), destacando-se as cidades de Bento Gonçalves, cuja produção de vinho corresponde a 17,8% de todo o estado; Garibaldi e Caxias do Sul (EINLOFT, 2012). A região do Vale dos Vinhedos, localizada na divisa das cidades de Bento Gonçalves, Garibaldi e Monte Belo do Sul foi a primeira a alcançar em 2002 a certificação da denominação de “Vale dos Vinhedos” como indicação geográfica para vinhos tintos, brancos e espumantes, reconhecida pelo Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) (ROSSI, 2012). A Indicação de Procedência (IP) do Vale dos Vinhedos incorpora 12 inovações, tais como área geográfica de produção delimitada, conjunto de cultivares autorizadas, espécies viníferas e limite máximo de produtividade por hectare (BRDE, 2005).



www.academiadovinho.com.br

Figura 3: Mapa da Serra Gaúcha com as principais regiões vitivinícolas.

Os vinhedos comerciais estabelecidos na Campanha tiveram início na década de 1980 compreendendo 13 municípios, com destaque para as cidades de Santana do Livramento, Bagé e Dom Pedrito.

Diversas variedades de uvas viníferas vêm sendo cultivadas com sucesso no estado, principalmente as variedades "Cabernet Sauvignon", "Merlot", "Tannat", "Cabernet Franc", "Moscato Branco" e "Chardonnay", que são cultivadas nas três principais regiões produtoras. As variedades "Cabernet Sauvignon" e "Merlot" merecem destaque, sendo destinadas para elas aproximadamente 3,8 e 2,16% de toda a área plantada de videiras no estado, respectivamente. A preferência por estas variedades existe, pois originam vinhos de alta qualidade, além de estarem bem adaptadas às condições climáticas encontradas no estado e possuem alta aceitação do mercado nacional e internacional (EINLOFT, 2012).

Em cada região produtora, as variáveis climáticas apresentam comportamento diferenciado ao longo do ano, incluindo as temperaturas, a insolação, a precipitação pluviométrica e os índices climáticos vitícolas. Quanto ao solo, na Serra do Nordeste, o material de origem é predominantemente o basalto, enquanto na Serra do Sudeste são as rochas de origem graníticas e na região da Campanha, há predominância de

arenitos (STRECK *et al.*, 2008 *apud* POERNER, 2009). Estas diferenças em relação ao material de origem dos solos já são significativas para gerar tipicidade aos produtos vitivinícolas de cada região. Por outro lado, a interação com o clima (precipitação e temperatura), radiação, regime hídrico, exposição, declividade do terreno certamente acentuam a tipicidade dos produtos da videira (FLORES, *et al.*, 2007 *apud* POERNER, 2009).

2.3 Tipos de uvas

As variedades de uva para vinificação podem ser nobres ou finas, quando provenientes de espécies *Vitis Vinifera*. Essa espécie de videira tem origem europeia, e é própria para a produção de vinhos finos (SANTOS, 2008). Os diferentes tipos de uvas produzidas pela espécie *Vitis Vinifera* são chamados de castas. Existem mais de oitocentas castas catalogadas. As mais conceituadas para fabricação de vinhos tintos são "Cabernet Sauvignon", "Pinot Noir", "Merlot" e "Cabernet Franc". Para vinhos brancos, destacam-se as castas "Chardonnay", "Riesling" e "Sauvignon Blanc" (BRDE, 2005). Algumas das variedades de uvas cultivadas no Brasil são apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1: Algumas variedades de uvas tintas e brancas cultivadas no Brasil.

Uvas tintas		Uvas Brancas	
Uva	Origem	Uva	Origem
Cabernet Sauvignon	Bordeaux -França.	Chardonnay	Borgonha-França
Merlot	Médoc - França	Malvasia Bianca	Califórnia
Pinotage	África do Sul	Moscato Branco	-
Pinot Noir	Borgonha -França	Moscato Canelli	Itália
Syrah	Schiraz - Pérsia	Prosecco	Norte da Itália
Tannat	Madiran - França	Riesling Itálico	Norte da Itália

Fonte: BRDE, 2005 (modificado)

Quando uma variedade é usada como uva predominante na elaboração de um vinho (mínimo de 75%), tem-se um vinho considerado como sendo constituído de uma única variedade, conhecido como varietal (SANTOS,

2008). Existem também vinhos nobres fabricados com duas ou mais castas, os chamados cortes (BRDE, 2005). A complexidade do mundo dos vinhos dá-se fundamentalmente pelas diferentes características ambientais e climáticas das regiões de plantio da uva, que alteram a qualidade dos frutos. A fruta é muito sensível às condições do solo e do clima em que se desenvolve, podendo variar o sabor, a acidez, a doçura, a forma, a coloração e a resistência da casca, o tamanho, a quantidade de semente, a forma e o formato dos cachos. Os principais fatores que contribuem para a qualidade do vinho são cultivo das videiras, as condições de drenagem, fertilidade do solo, inclinação e altitude do terreno, o clima da região, a quantidade de sol que a videira recebe durante o ciclo, as técnicas de elaboração e a condições após engarrafamento (BRDE, 2005).

2.3 Tipos de Vinhos

De acordo com a Legislação Brasileira vigente do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a Lei do Vinho nº 10.970 de 12 de Novembro de 2004 classifica os vinhos quanto à classe: de mesa, leve, fino, espumante, moscatel, frisante, gaseificado, licoroso e composto; quanto à cor: tinto, rose e branco e quanto ao teor de açúcar: seco, meio seco, doce ou suave. A Tabela 1 (p. 11) apresenta a classificação para os vinhos de acordo com a legislação. A legislação define vinho fino como sendo proveniente exclusivamente de variedades *Vitis vinifera*, à exceção das variedades Criolla Grande e Cereza, elaborado mediante processos tecnológicos adequados que assegurem a otimização de suas características sensoriais, sendo facultativo o uso da expressão "de mesa" em seu rótulo. A portaria 229 de 25 de outubro de 1988 do MAPA fixa os limites dos parâmetros físico-químicos para o vinho que permite avaliar o controle na elaboração durante a sua produção.

A tabela 2 (p. 12) apresenta os valores estabelecidos para os Padrões de Identidade e Qualidade (PIQ's) do vinho de mesa (Brasil, 1988).

Estes parâmetros visam manter a qualidade físico-química da bebida, bem como garantir a segurança alimentar do consumidor. Na verdade o vinho apresenta uma composição química muito complexa e a legislação controla poucos parâmetros. Em vista disso, procura-se identificar o maior número

de compostos voláteis presentes na bebida relacioná-los à sua função na bebida, bem como a sua toxicidade.

Tabela 1: Classificação dos vinhos de acordo com a Lei nº 10970 de 12/11/ 2004

Classificação	Tipos	Características	
		Teor alcoólico (%)	Pressão (atm) à 20°C
Classe	Mesa	8,6-14	1,0
	Leve	7-8,5	-
	Fino	8,6-14	-
	Espumante	10-13	≥4,0
	Moscatel	7-10	≥4,0
	Frisante	7-14	1,1-2,0
	Gaseificado	7-14	2,1-3,9
	Licoroso	14-18	-
	Composto	14-20	-
	Cor	Tinto	-
Rosado, rose ou clarete		-	-
Branco		-	-
Teor de açúcar	Seco	leve, de mesa, fricante e fino	Até 4 g L ⁻¹
	Meio seco		4-25 g L ⁻¹
	Suave ou doce		25-80 g L ⁻¹

Na tabela 2 está descrita a composição geral dos vinhos assim como os limites máximo e mínimo permitidos pela legislação para cada substância.

Tabela 2: Limites para a composição do vinho de mesa fixados pelo MAPA

Parâmetros	*Limite máximo	*Limite mínimo
Álcool etílico (°GL a 20°C)	14,0	8,6
Acidez Total (meq L ⁻¹)	130,0	55,0
Acidez volátil (meq L ⁻¹)	20,0	-

Sulfatos totais (g L ⁻¹ de K ₂ SO ₄)			1,0	-
Anidrido sulforoso total (g L ⁻¹)			0,35	-
Cloretos totais (g L ⁻¹ de NaCl)			0,2	-
	Vinhos	Tinto	-	1,5
	comuns	Rosado-Branco	-	1,3
Cinzas (g L ⁻¹)	Vinhos	Tinto	-	1,5
	finos e especiais	Rosado-Branco	-	1,0
Relação	Vinhos	Tinto	4,8	-
álcool-extrato seco	comuns	Rosado	6,0	-
		Branco	6,5	-
	Vinhos	Tinto	5,2	-
	finos e especiais	Rosado	6,5	-
		Branco	6,7	-
Álcool Metílico (g L ⁻¹)			0,35	-

*Os limites de máximo e mínimo foram modificados pela Lei nº10970 de 12/11/2004
 Fonte: BRASIL, 1988 e BRASIL, 2004

2.5 Processo de produção do vinho

A vinificação, processo de elaboração do vinho, é iniciado pela vindima que consiste na colheita da uva (DIAS, 2009). Como a uva tem enorme influência sobre o sabor e qualidade do vinho, a colheita precisa ser feita no tempo certo. Uma colheita prematura resulta em um vinho rico em água e com baixa concentração de álcool. Pelo contrário, uma colheita tardia produz um vinho rico em álcool, mas com pouca acidez.

Estando, portanto as uvas maduras, estas são colhidas manualmente e levadas até a vinícola por caminhões. Geralmente são colhidas no mesmo dia do processamento ou um dia antes, o que dispensa o uso de câmaras frias para manter a temperatura e evitar crescimento microbiano (SANTOS, 2008). Quando esta operação é realizada no momento adequado, a baga ou grão da uva apresenta a concentração de açúcar ideal para o tipo de vinho que se deseja produzir (DIAS, 2009).

A etapa seguinte é o desengace e esmagamento, processo de eliminação das partes lenhosas dos cachos das uvas. Durante o desengace deve-se ter cuidado para não triturar a ráquis, um componente do cacho, que pode promover sabores indesejáveis ao vinho (SANTOS, 2008). No processo de

esmagamento, outrora feito com os pés dos vinicultores, hoje se utiliza prensas. Em um esmagamento realizado de forma adequada, o primeiro efeito positivo é a dispersão das células de leveduras presentes na película que contribui para o início da fermentação alcoólica (EMBRAPA UVA E VINHO, 2006).

Após a prensagem, a uva é levada até aos tanques de fermentação, onde casca, suco e sementes juntos participam na fermentação. A casca da uva dará ao suco a cor tinta. Quanto maior o tempo de contato das cascas com o líquido, mais escuro será o vinho, no entanto, este vinho ganhará mais adstringência. Nesta etapa são adicionadas as leveduras selecionadas e o metabissulfito de potássio que minimiza o processo oxidativo e o desenvolvimento microbiano (BIASOTO, 2008; SANTOS, 2008).

Na vinificação de vinhos brancos, a fermentação do mosto ocorre sem a presença das partes sólidas. Já na vinificação de vinhos tintos a fermentação ocorre juntamente com as cascas, pois simultaneamente ocorre a maceração para extração das antocianinas, com dissolução dos pigmentos e taninos. Para manter a massa homogeneizada são realizadas remontagens, que consiste na movimentação das partes líquidas e sólidas, uma vez que as partículas em suspensão sobem para a superfície pelo efeito da fermentação e do gás carbônico. As remontagens são necessárias para evitar o desenvolvimento de micro-organismos indesejáveis na parte superior da parte sólida da uva, que podem prejudicar as características do produto, como a cor. O período de fermentação se estende de seis a 20 dias, mas esse período depende da estrutura que o vinho precisa adquirir (SANTOS, 2008).

A fermentação é a etapa mais importante e mais complicada de todo o processo. É necessário um rígido controle da temperatura, supressão de micro-organismos indesejados, presença adequada de leveduras de fermentação, nutrição adequada para elas, prevenção da oxidação, etc. A escolha do micro-organismo adequado para o tipo da uva é fundamental. A mais comum é a *Saccharomyces cerevisiae*, mas outras espécies deste mesmo gênero também têm sido utilizadas. A temperatura deve ser de 25 °C para facilitar o crescimento dos micro-organismos, extrair os componentes de sabor e cor das cascas e permitir o acúmulo de produtos

secundários desejados. Quando necessário, é feita a correção do teor de açúcar no mosto utilizando sacarose, processo chamado de chaptalização. Em muitos países este processo não é permitido, mas no Brasil, o decreto 99.066/1990 que regulamenta a lei do vinho nº 7678/1988 permite uma correção de, no máximo 3 °GL, associada a adição de 54 g L⁻¹ de sacarose.

Outro fator importante no decorrer do processo fermentativo é a densidade que diminui ao longo do processo pelo desdobramento dos açúcares. Isso é um fator importante na vinificação em tintos, pois atingindo a densidade de 1,025 g mL⁻¹ procede-se a descuba, onde o mosto é separado do bagaço e termina a fermentação. A parte sólida é então prensada para que o líquido contido nos bagos seja extraído. Esse líquido é transferido para o recipiente onde está contido o mosto para completar a fermentação alcoólica. Esse processo é concluído quando cessa o desprendimento de dióxido de carbono e o teor de açúcar total for inferior a 3,0 g L⁻¹.

O vinho está pronto, então, para uma segunda fermentação, a malolática. Esta etapa é bastante executada na Europa, sobretudo na França. No Brasil, entretanto, os vinicultores não dão, ainda, muito valor para esta etapa. Na fermentação malolática o ácido málico é transformado em ácido láctico e ocorre liberação de gás carbônico (Figura 4; pag. 15). Essa é uma reação de descarboxilação, que transforma uma molécula de um ácido dicarboxílico em um ácido monocarboxílico, reduzindo, portanto, a acidez do meio.

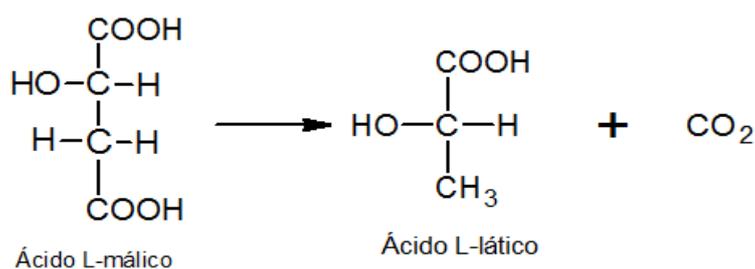


Figura 4:Principal reação ocorrida na fermentação malolática.

Há muito tempo se sabe que, mesmo quando finda a fermentação alcoólica, observa-se a evolução de dióxido de carbono do vinho. Há poucos anos, pesquisadores descobriram que esta segunda fermentação se devia a ação de enzimas e bactérias lácteas sobre o ácido málico presente no vinho, e a sua transformação em ácido láctico. Neste processo, vários agentes de sabor,

muitos ainda não estudados, são formados, os quais auxiliam a extração de componentes flavorizantes dos barris de carvalho (REVEL *et al.*, 1999).

Com o tempo, as partículas em suspensão se depositam no fundo dos tanques, não sendo conveniente que o vinho permaneça em contato com esses depósitos devido à possibilidade de transmitir sabores e aromas indesejáveis. Torna-se necessário a realização da *trasfega*, ou seja, o vinho deve ser transferido para outro tanque limpo (SANTOS, 2008).

Após a *trasfega*, o vinho passa pela etapa de afinamento. Uma prática muito antiga, que hoje é feita com requintes científicos. Envolve processos como filtração com membranas (ultrafiltração, microfiltração e resina de troca iônica), centrifugação, refrigeração e aquecimento. Nesta etapa, o vinho é clarificado, as substâncias precipitáveis são extraídas, e os íons metálicos, que tornam o vinho turvo, são retirados. Diversas proteínas e complexos metálicos deixam o vinho turvo e opaco. Entre as formas atuais de clarificação, encontram-se o uso de colunas de sílica, PVP ou caseína. Outro problema é o excesso de tartaratos, que podem precipitar, no vinho. O tartarato de sódio é pouco solúvel na matriz vinho, por isso, modernas vinícolas utilizam um processo de filtração em resina de troca iônica, onde os íons de sódio são substituídos por potássio, gerando um tartarato mais solúvel. Finalmente, o vinho passa por uma pasteurização, onde é aquecido subitamente a 80 °C e então resfriado. Além de acabar com as bactérias restantes, o método auxilia na precipitação das proteínas que por ventura estiverem no vinho.

A última fase é a evolução. O vinho pode ser envelhecido em garrafas, em tanques ou barris de carvalho, dependendo do varietal, da safra e do tipo de estrutura que se deseja agregar ao vinho. Durante o envelhecimento, a bebida adquire estrutura e aromas complexos.

Muitos vinhos tem o sabor melhorado se armazenados por alguns anos. Durante este tempo, a acidez diminui, várias substâncias pouco solúveis acabam precipitando e vários componentes formam complexos afetando o sabor e odor. Uma das formas de envelhecimento mais clássica é a feita em barris de carvalho. Estes barris são porosos, e permitem a entrada de oxigênio e a saída de água e álcool. O vinho também extrai componentes da madeira, que influenciam no aroma final. A cada nova safra, os barris

devem ser totalmente renovados para evitar a proliferação de fungos ou outros microrganismos indesejáveis. O vinho é um excelente meio reacional e, durante o envelhecimento, várias reações químicas podem ocorrer. Entretanto, mais de 90% de todo o vinho consumido no mundo é envelhecido por apenas 2 anos. No Brasil, esta prática não é comum, e os vinhos são engarrafados pouco tempo após a fermentação.

Antes de ser engarrafado, o vinho ainda passa por algumas etapas, que visam corrigir o pH, a cor ou concentração de O₂ dissolvido (Silva Ferreira et al., 2002). Muitas vezes, as garrafas são saturadas com CO₂ antes de receberem o vinho. Na França, as garrafas sempre são novas e nunca reutilizadas, para evitar a contaminação do vinho por microrganismos estranhos. A garrafa é, em geral, escura, para evitar a foto indução da oxidação do vinho.

A rolha tem grande importância e precisa ser de boa qualidade para não alterar drasticamente o sabor do vinho. Mesmo se utilizando uma excelente rolha, muitos componentes desta acabam sendo extraídos pelo vinho, sendo o principal o 2,4,6-tricloroanisol (Figura 5; p. 17) (EVANS et al., 1997).

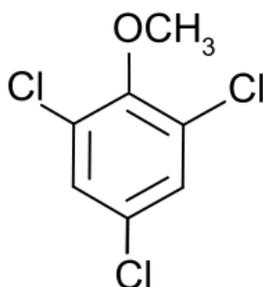
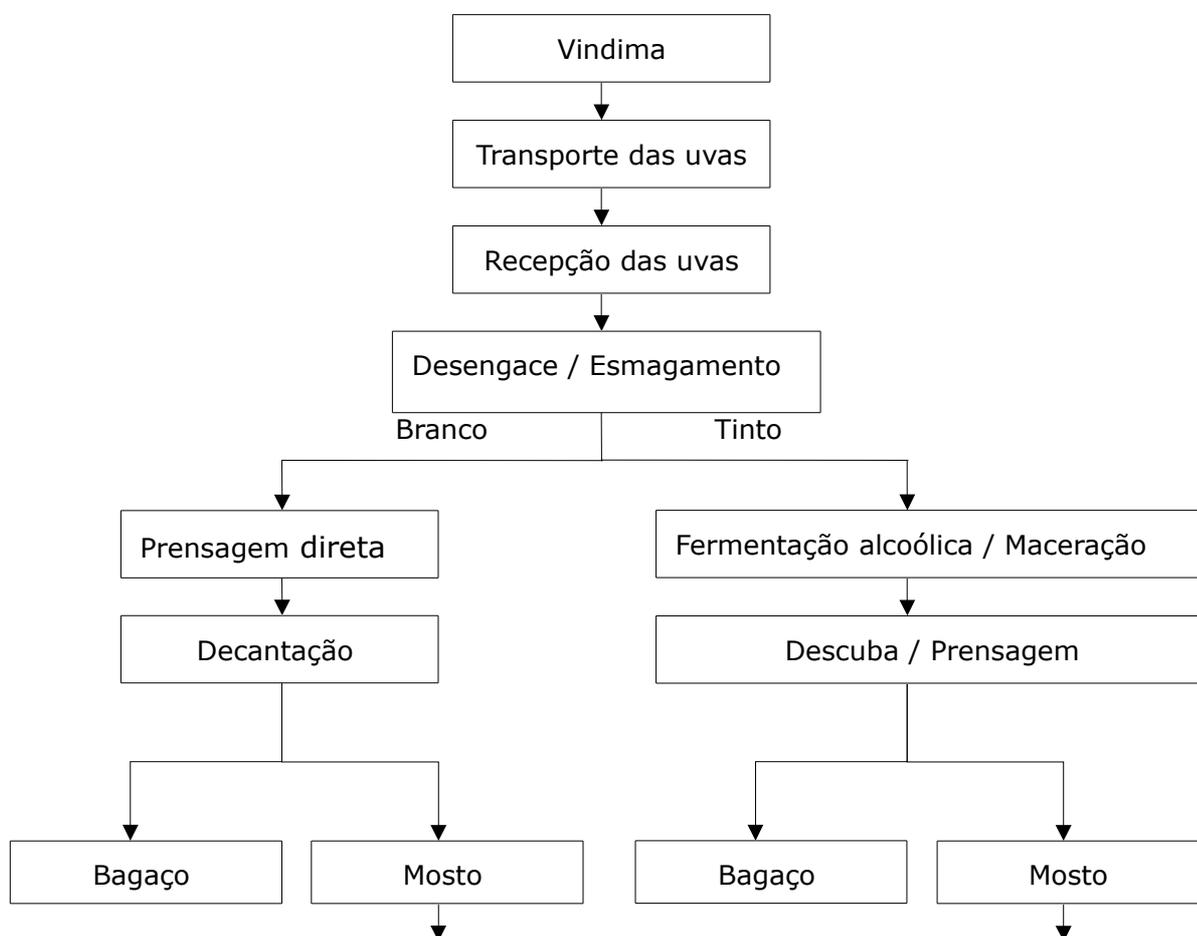


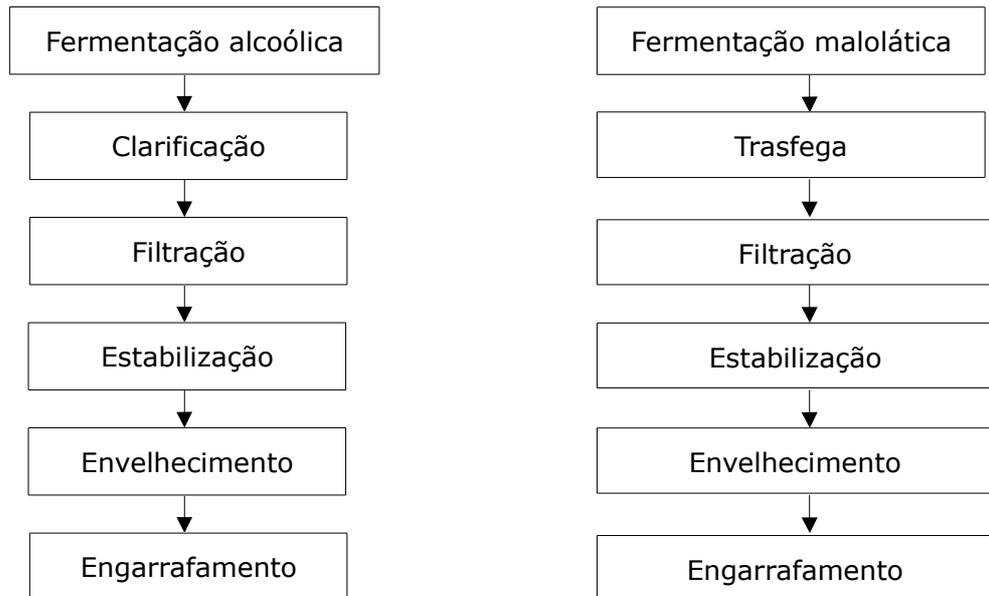
Figura 5: Fórmula estrutural do 2,4,6-tricloroanisol

Todas essas etapas devem ser observadas e controladas pelo profissional da área, enólogo, que é responsável pelo acompanhamento e definição do início e final de cada uma delas.

O produto residual do processo de vinificação é denominado bagaço, constitui de cascas, sementes e partes lenhosas e corresponde a 20% do peso da uva. A vitivinicultura gera cerca de 13 milhões de toneladas de bagaço/ano, sendo que uma pequena parte é utilizada na produção do destilado de uva (conhecido como "grappa") e uma grande parte é desperdiçada ou subutilizada para adubação do solo e complemento de ração animal (TENÓRIO *et.al.*, 2012).

O fluxograma 1 (p. 18) resume o processo de produção de vinhos.





Fluxograma 1: Resumo das etapas de produção de vinho.

2.4 Composição do Vinho

O vinho tem como constituintes principais a água, açúcares, álcoois, ácidos orgânicos, sais de ácidos minerais e orgânicos, compostos fenólicos, pigmentos, substâncias nitrogenadas, compostos voláteis e aromáticos (ésteres, aldeídos e cetonas), sais e anidrido sulfuroso (Figura 6).

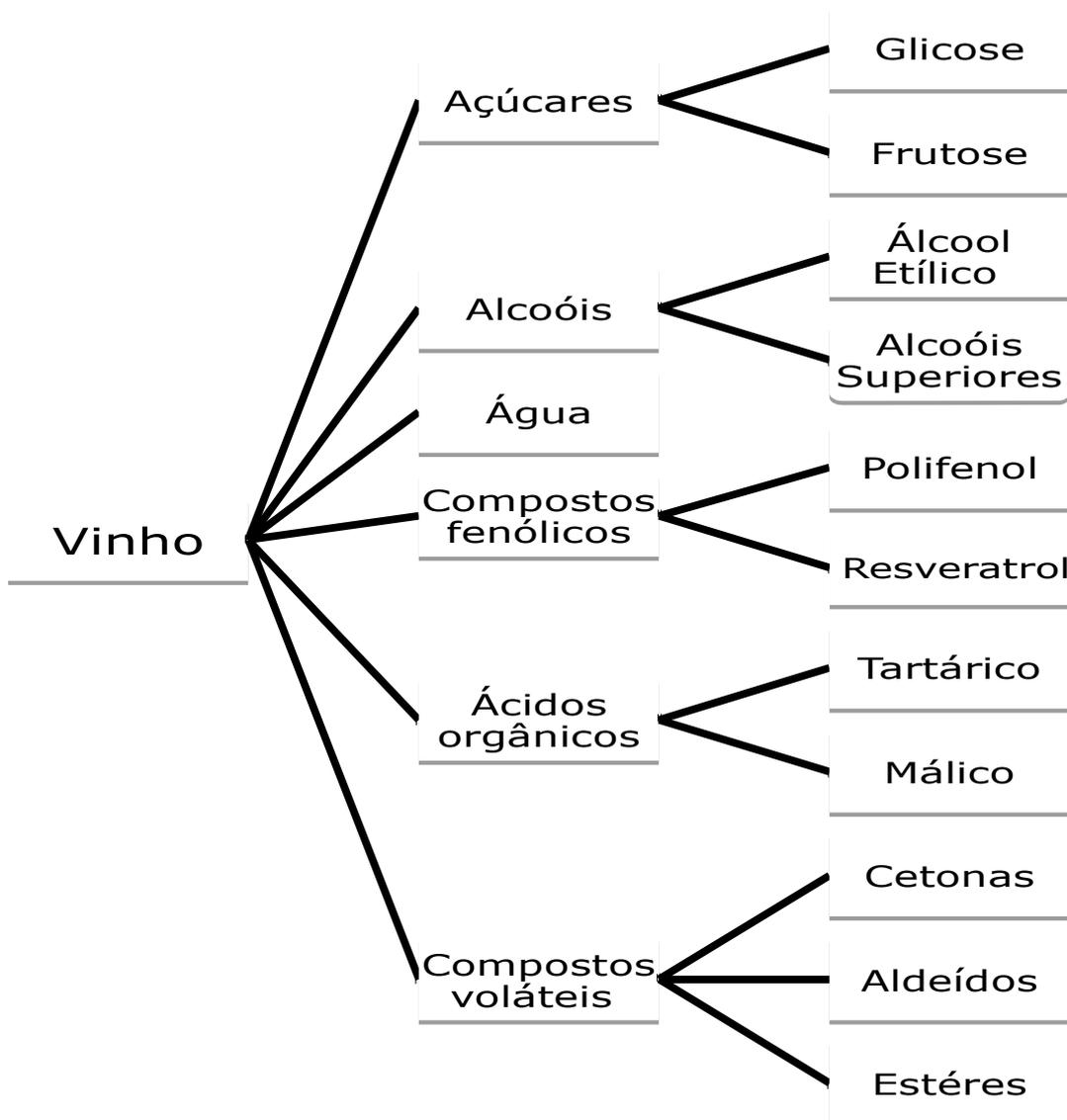
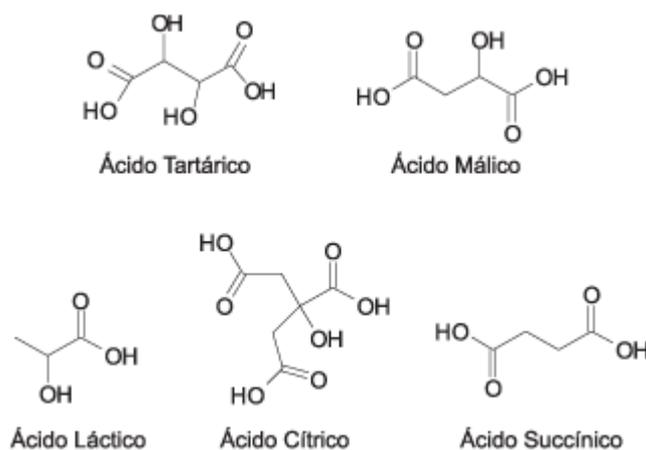


Figura 6: Principais funções orgânicas presentes nos vinhos

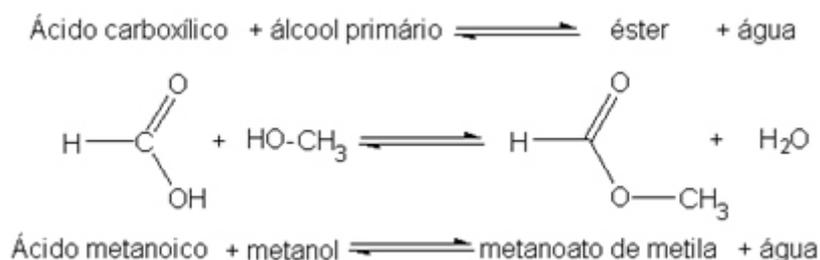
O teor de açúcar nas uvas depende, principalmente, da espécie, da variedade e do grau de maturação, mas os principais açúcares encontrados na uva são glicose e frutose (Figura 7; p. 20). Durante a fermentação alcoólica as leveduras utilizam esses açúcares como fonte de energia, no entanto, há preferência por glicose, gerando ao final, resíduos de frutose. A uva também contém pequena quantidade de açúcares não fermentescíveis sendo encontradas no vinho as pentoses, arabinose e xilose (BURIN, 2010).

acético, provenientes da fermentação (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006) (Figura 9). De modo geral, durante o processo de fermentação e envelhecimento do vinho, os ácidos reagem com os alcoóis para formar ésteres (Figura 10), os quais influenciam no aroma do vinho (BURIN, 2010). A acidez fixa no vinho é atribuída aos ácidos tartárico, málico, láctico, succínico e cítrico enquanto que o ácido acético é o principal componente para a acidez volátil. (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).



Fonte: Lima *et.al.* (2010)

Figura 9: Principais ácidos encontrados nos vinhos.



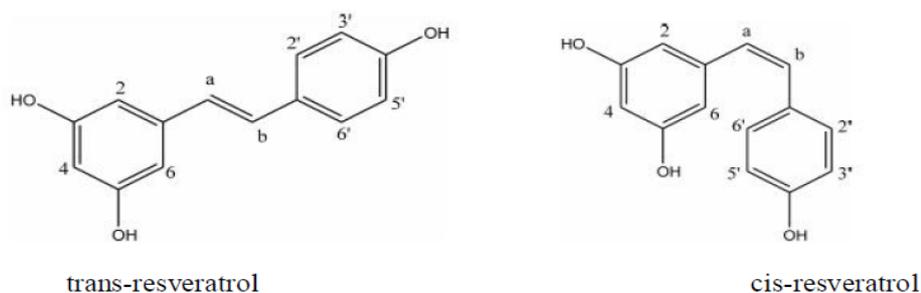
Fonte: www.brasilecola.com.br

Figura 10: Reação de esterificação a partir de ácidos orgânicos

Os principais constituintes de sais no vinho são os ânions minerais, sulfato, fosfato, cloreto e sulfito, e, os orgânicos, tartarato, malato e lactato, além de alguns cátions como o K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} e Cu^{2+} , sendo os sais de cálcio e ferro utilizados na medicina para o tratamento de descalcificação e anemia (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

Os compostos fenólicos exercem influência nas características organolépticas (cor, adstringência e *flavour*) do vinho, e são considerados compostos bioativos, devido a sua atividade antimicrobiana, anti-

inflamatória e antioxidante (BURIN, 2010). Estes compostos são encontrados principalmente na casca, semente e polpa da uva (RIBEIRO; MANFROI, 2010), e podem ser divididos em dois grupos: os flavonóides e os não-flavonóides. O resveratrol, um composto fenólico não flavonóide, está presente tanto nas uvas como no vinho, principalmente em vinhos tintos. Ele pode ser encontrado na forma de dois isômeros: cis ou trans-resveratrol (BUDIN, 2010) (Figura 11). Ao *trans*-resveratrol são atribuídos os maiores benefícios, especialmente no que diz respeito à formação do colesterol HDL. Além disso, é um potente anti-inflamatório e por isso seu efeito anticancerígeno, permitindo ao organismo bloquear a produção de prostaglandinas responsável pelas transformações de lesões pré-cancerosas em lesões malignas (JANG *et al.*, 1997).



Fonte: Burin (2010)

Figura 11: Fórmula estrutural dos isômeros do resveratrol

As substâncias nitrogenadas apresentam menor interferência no gosto do vinho, contudo são meios nutritivos indispensáveis às leveduras e bactérias. Entre os compostos nitrogenados se destacam as proteínas, os polipeptídeos e os aminoácidos. Os aminoácidos possuem uma grande reatividade química com respeito a compostos carbonilados, particularmente com açúcares, de acordo com a reação de Maillard, levando a formação dos compostos α -dicarbonílicos, que são frequentemente encontrados nos vinhos. Estes compostos estão em equilíbrio de oxirredução, com suas formas α -hidróxi-cetonas e α -dióis. Os aminoácidos atuam como precursores de diversos outros compostos também flavorizantes. A cisteína, aminoácido sulfonado, leva à formação de heterociclos como pirazinas, metil-tiazoles, acetil-tiazolidina, entre outros, que contribuem largamente para o sabor final do vinho: estes compostos

agregam aromas como o de pipoca, nozes, defumado e enxofre (TOMINAGA et al., 2000).

Observa-se, portanto que o vinho é uma matriz complexa proveniente de diversas transformações químicas e bioquímicas, onde os compostos presentes são os responsáveis ora por reforçar aroma e sabor, através do sinergismo, ou para diminuir estas características possivelmente pelo antagonismo entre os constituintes do vinho. Assim é necessário avaliar minuciosamente a composição química da bebida através de técnicas instrumentais de análises que permitem a separação, identificação e quantificação de compostos e ainda, estabelecer relação entre estes compostos e o aroma do vinho (GENISHEVA, 2007). Este trabalho tem como objetivo a identificação dos compostos voláteis, assim este tema será discutido separadamente.

2.4.1 Aroma dos vinhos

O aroma de vinhos e espumantes é determinado por compostos voláteis percebidos pelo olfato, enquanto o sabor está relacionado às sensações do paladar. O "*flavour*" caracteriza-se como uma sensação mais complexa, que envolve sabor e aroma e é influenciado por muitos compostos (Quadro 2; p. 24). O aroma é aquele que exerce a maior contribuição para a percepção total do "*flavour*" (WELKE, 2012).

Centenas de compostos de distintas classes químicas, presentes em diferentes concentrações são os responsáveis pelo aroma do vinho. A composição global da maioria das cultivares de uva é semelhante, entretanto, há diferenças que podem ser atribuídas principalmente às variações nas proporções dos compostos voláteis que constituem o perfil aromático da uva, havendo também diferenças qualitativas que podem estar diretamente associadas a cultivar da uva. Desta maneira, a composição volátil representa a impressão digital de uma determinada variedade de uva e pode ser usada para diferenciar vinhos da mesma variedade proveniente de diferentes regiões ou para distinguir variedades de uva (WELKE, 2012).

Quadro 2: Compostos que contribuem para o "*flavour*" das uvas e vinhos e a respectiva percepção sensorial.

Percepção sensorial	Atributo	Compostos
----------------------------	-----------------	------------------

Olfato (aroma)	Aroma floral	Linalol
	Aroma de banana	Acetato de Isoamila
	Aroma de morango	Isobutirato de Etila
	Aroma frutado	Hexanoato de Etila, Octanoato de etila
Paladar (gosto)	Doce	Glicose, frutose, glicerol
	Azedo	Ácido tartárico
	Salgado	Cloretos de Sódio e potássio
	Amargo	Catequina
Tato	Viscosidade	Glicerol, polissacarídeos
	Adstringência	Taninos
Visão	Vermelho	Antocianina

O aroma pode ser classificado em três grupos: primário, que se divide em dois subgrupos: varietal, proveniente dos compostos presentes na uva e na etapa pré-fermentativa que é formado durante a elaboração do mosto; secundário ou fermentativo, formado durante a fermentação alcoólica e a fermentação maloláctica e terciário resultado de transformações ocorridas durante a conservação e o envelhecimento do vinho (GENISHEVA, 2007).

O aroma varietal corresponde aos compostos voláteis provenientes da uva. Estes compostos estão relacionados ao genótipo e ao fenótipo de cada cultivar, sendo o primeiro referente às características genéticas e o segundo as interações dessas características com os fatores ambientais. O aroma varietal considera a presença de dois grandes grupos: o primeiro grupo inclui as substâncias que passam para o vinho sem transformações e que transmitem a sua tipicidade e o segundo grupo inclui os precursores de aroma, que são as substâncias que estão sujeitas a transformação durante a fermentação e conservação, com conseqüente liberação de aroma. Os precursores podem ser substâncias não voláteis como glicosídeos, ácidos fenólicos, ácidos graxos e conjugados de cisteína capazes de originar compostos aromáticos pela ação de certas enzimas específicas (Quadro 3) (WELKE, 2012).

Quadro 3: Compostos precursores de aroma encontrados nas uvas e as respectivas substâncias dele derivadas, que influenciam no aroma dos vinhos.

Precursores	Substâncias relacionadas ao aroma
Ácidos graxos	C6- aldeídos e C6-álcoois
Carotenóides	C13-norisoprenóides
Ácidos fenólicos	Fenóis voláteis
S-conjugados de cisteína	Tióis voláteis
Aminoácidos	Aldeídos, ácidos, álcoois e ésteres
Glicosídeos	Terpenos, álcoois lineares e cíclicos, fenóis voláteis.

Os aromas de origem pré-fermentativa formam-se desde a colheita das uvas até ao início da fermentação alcoólica, o que inclui as operações de transporte, desengace, prensagem e maceração. Os efeitos mecânicos destes tratamentos vão permitir, ao romper as uvas, que as enzimas entrem em contato com os substratos existentes no mosto que está sendo produzido (WELKE, 2012). A partir dos ácidos linoleico e linolénico formam-se álcoois e aldeídos com 6 átomos de carbono (Figura 12; p. 26) (GENISHEVA, 2007).

O aroma secundário é derivado da atividade dos microrganismos durante a fermentação alcoólica e a fermentação malolática e é formado por etanol, álcoois superiores, ácidos voláteis, ésteres e em menor extensão aldeídos e cetonas. Além deles, são produzidos compostos indesejáveis nos vinhos, como ácido sulfídrico, sulfetos orgânicos e tióis.

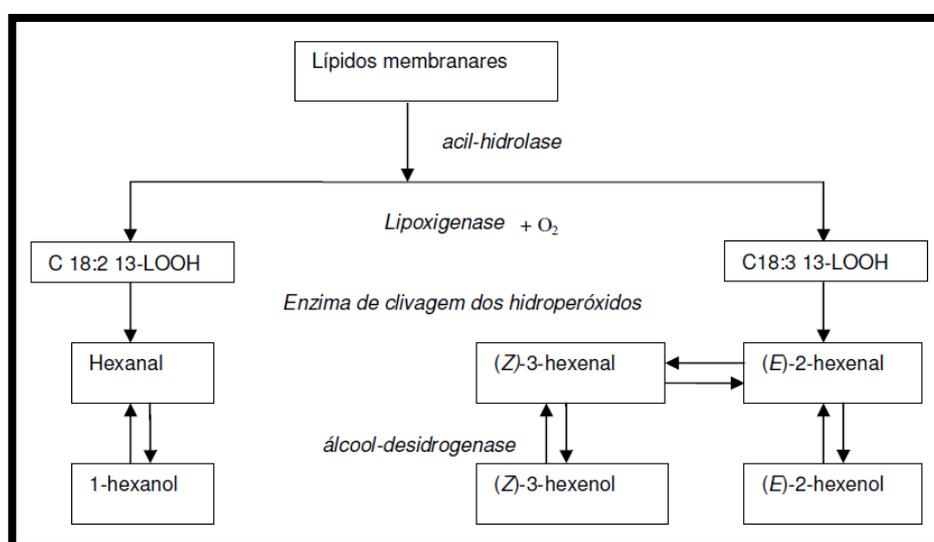


Figura 12: Formação por via enzimática dos aldeídos e alcoois em C6 a partir dos ácidos.

O aroma terciário, conhecido também pelo *bouquet*, é formado durante o processo de envelhecimento e pode ser dividido em dois grupos: aroma de oxidação em que os compostos formados são resultado da passagem de oxigênio através das paredes porosas da madeira que constitui o barril; e aroma de redução, cujos compostos resultam do envelhecimento em garrafa.

2.4.2 Compostos voláteis responsáveis pelo aroma dos vinhos

O aroma característico do vinho parece dever-se às diferentes proporções que uma dada substância pode apresentar dentro do aroma total. De modo dinâmico, o aroma do vinho pode mudar com o tempo, assim depende da idade do vinho e também da safra (FERREIRA *et al.*, 2000).

Vários estudos sugerem que boa parte da expressão sensorial do *bouquet* do vinho se deve à presença de compostos voláteis especialmente os alcoóis terpênicos. Além disso, a relação entre as quantidades de cada terpeno em um vinho pode servir como marcador de variedade da uva. Hoje, conhecem-se cerca de 50 monoterpenos que, comumente, aparecem nos vinhos, sendo os mais abundantes o linalool, geraniol, nerol alfa-terpineol e citronelol (Figura 13; p. 27).

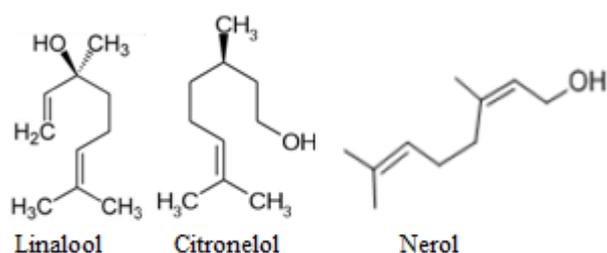
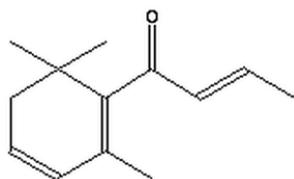


Figura 13: Fórmula estrutural de diferentes terpenos

Estes compostos não sofrem alterações durante as fermentações no vinho, portanto eles são, de fato, uma assinatura de sabor do vinho que vem da variedade de uva. Na uva, os terpenos estão principalmente nas cascas e, na maioria das vezes, ligados covalentemente a açúcares, como é o caso do nerol. Muitos terpenos, mesmo depois de finalizado todo o processo da fabricação do vinho, permanecem, ainda, ligados a estes açúcares. Nesta

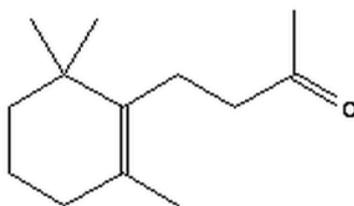
forma, os terpenos são inodoros e insípidos (RIBEREAU-GAYON *et al.*, 2003).

Outros compostos também presentes nas uvas e nos vinhos são as cetonas norisoprenóides. Elas são formadas a partir de glicosídeos não voláteis, durante a vinificação pela ação da levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Os compostos com 13 átomos de carbono são chamados de C13-norisoprenóides sendo os principais e seus respectivos aromas, a β -damascenona (Figura 14) e a diidro- β -ionona (Figura 15; p. 28) (chá, floral e mel) α -ionona (violeta, floral, frutado), β -ionona (violeta), 3-oxo- α -ionol (tabaco), 3-hidróxi- β -damascona (chá e tabaco), 1,1,6-Trimetil-1,2-dihidronaftaleno (querosene), vitispirano (cânfora) (WELKE, 2012).



Fonte:

Figura 14: Fórmula estrutural da β -damascenona.



Fonte:

Figura 15: Fórmula estrutural da diidro- β -ionona

Os alcoóis superiores encontrados em vinhos podem ser alifáticos ou aromáticos. Os alifáticos mais encontrados são o propanol (aroma de fruta madura), butanol (aroma de solvente), hexanol (floral, grama), isobutanol e álcool isoamílico (WELKE, 2012). Estes alcoóis nunca foram considerados como fator de qualidade sensorial, pois a maioria apresenta odor desagradável; apenas o 2-feniletanol foi descrito como aroma agradável "de perfume" (ETIÉVANT, 1991).

Os compostos carbonilados presentes no vinho são formados pelas leveduras por descarboxilação dos ácidos α -cetônicos. Os principais aldeídos

e cetonas voláteis encontrados em vinhos são o formaldeído, acetaldeído, furfural, 5-hidroxi-metil furfural, hexanal, E-oct-2-en-1-al, E-non-2-en-1-al, decanal, 3-hidroxi-butan-2-ona e 6-metil-5-hepten-2-ona, benzaldeído, diacetil, octan-3-ona, pentan-2,3-diona, acroleína, β -ionona e damascenona (AZEVEDO, 2007). O acetaldeído é altamente volátil e possui odor pungente e que lembra o aroma de "tinta". O hexanal e o hexenal são considerados produtos da oxidação enzimática dos ácidos linoleico e linolênico, e seus aromas são descritos como "verde". A 2,3-butanodiona (Figura 16), geralmente referida como "diacetila", é a cetona mais importante para o aroma dos vinhos. Quando está presente em vinhos em concentrações acima de 5-7 mg L⁻¹ é considerada indesejável. Entretanto, quando presente em concentrações de 1-4 mg L⁻¹, contribui de forma positiva, com aroma amanteigado ou de caramelo (WELKE, 2012).

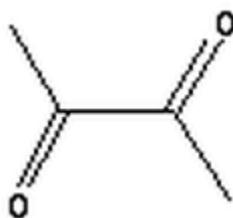


Figura 16:Fórmula estrutural da 2,3-butanodiona.

Os ésteres são formados durante a fermentação do mosto por leveduras, a partir da reação entre álcoois e ácidos, e são qualitativamente os constituintes mais importantes dos vinhos e, juntamente com água, etanol e os álcoois superiores, serão também quantitativamente constituintes majoritários, com concentração maior que 100 mg L⁻¹ (WELKE, 2012). Os ésteres etílicos são os mais abundantes, seguidos pelos acetatos e ácidos graxos. Outros ésteres já identificados em quantidades traço, como os provenientes da combinação de hidroxíácidos, cetoácidos e ácidos aromáticos com os alcoóis superiores ou polióis. Estes ésteres contribuem com uma nota frutal ao aroma de vinhos (FERREIRA *et al.*, 2000).

O teor de aldeídos indica o grau de aeração ao qual foi submetido o vinho. O vinho branco, por exemplo, quando apresenta mais de 100 mg L⁻¹ indica que foi arejado ou oxidado; o vinho tinto apresenta concentração de aldeídos menor que 50 mg L⁻¹ em razão da presença de taninos e antocianinas, os quais diminuem a oxidação do etanol e glicerol em aldeídos. Algumas vitaminas encontradas no vinho são a tiamina,

2.5 Técnicas de extração dos componentes voláteis do vinho

As diversas técnicas de pré-tratamento de amostras, têm por finalidade a recuperação do analito da matriz, eliminando-o de substâncias que interfiram na análise. A escolha do tipo de tratamento empregado é feita em função das características da matriz, do analito e das condições de análise empregadas, que incluem, principalmente, o tipo de técnica e de instrumentação disponíveis (ORLANDO *et.al*, 2009).

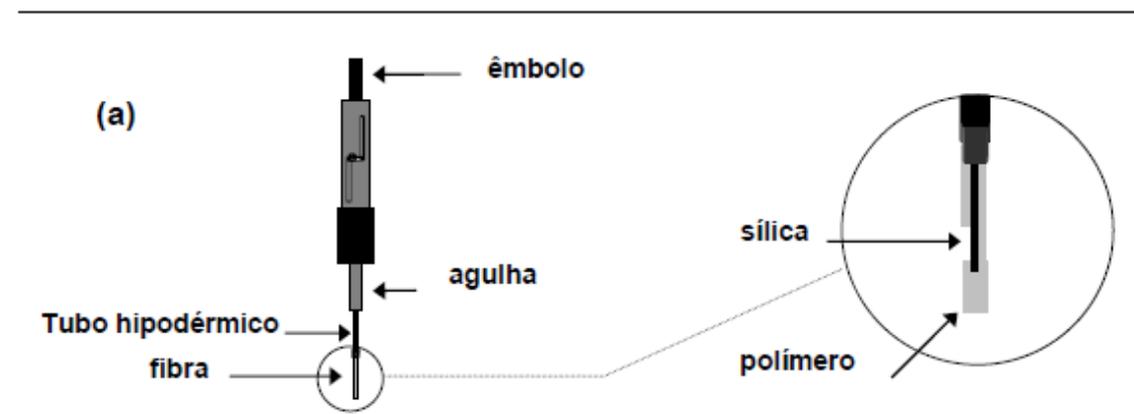
Várias técnicas de extração são empregadas para determinação qualitativa e quantitativa de compostos voláteis em vinhos. Dentre elas, extração líquido-líquido (LLE, do inglês liquid-liquid extraction), extração em fase sólida (SPE, do inglês solid phase extraction), microextração em fase sólida (SPME, do inglês solid phase microextration) e técnicas de headspace (WELKE, 2012).

A LLE é feita pela adição de um solvente imiscível na matriz e a extração acontece pela passagem do analito para o solvente imiscível. Após a agitação, são formadas duas fases líquidas que são então separadas. A fase contendo o analito pode ser evaporada, no caso de solventes orgânicos, ou pode ser, quando aquosa, analisada diretamente no sistema cromatógrafo (ORLANDO *et.al*, 2009). Nesta técnica pode ocorrer perda de analitos na etapa de evaporação do solvente e degradação de alguns componentes e formação de outros.

Para minimizar a quantidade de solvente utilizada na LLE, foi desenvolvida a SPE. Na SPE utiliza-se um polímero adsorvente para extrair compostos de amostras líquidas. Antes da introdução da amostra no cartucho que contém material sorvente, este é condicionado com um solvente orgânico. A amostra é introduzida no cartucho e os compostos são retidos no polímero. Os interferentes presentes na matriz podem ser retirados do cartucho através da lavagem com solventes orgânicos que tenham afinidade por estes compostos, e os analitos permanecem na fase estacionária. Após o procedimento de limpeza, os analitos são eluídos da fase estacionária com um solvente. A SPE de forma semelhante à LLE, também requer uma etapa posterior de concentração para eliminar o excesso de solvente. Durante esta etapa, pode ocorrer perdas de compostos voláteis e semi-voláteis com

pontos de ebulição inferiores à temperatura utilizada para a evaporação do solvente.

As limitações da SPE, que incluem a realização de várias etapas, perdas durante a evaporação e risco de contaminação levaram ao desenvolvimento da técnica de Microextração em Fase Sólida (MEFS) (WELKE, 2012). Esta é uma técnica relativamente simples do ponto de vista instrumental. Desenvolvida por Pawliszyn, sua forma original baseia-se na sorção dos analitos por uma fibra de sílica modificada quimicamente, com posterior dessorção térmica dos analitos em um cromatógrafo a gás (LANÇAS, 2004). A MEFS é considerada uma microtécnica de extração de amostras, devido às dimensões do suporte de extração empregado e aos volumes de matrizes e solventes necessários. Na MEFS utiliza-se uma fibra ótica de sílica fundida, recoberta com o adsorvente adequado (Figura 18; p. 32). A fibra encontra-se acondicionada dentro de uma de agulha em um amostrador semelhante a uma seringa, denominado holder, ficando exposta somente no momento da extração (ORLANDO *et.al*, 2009).

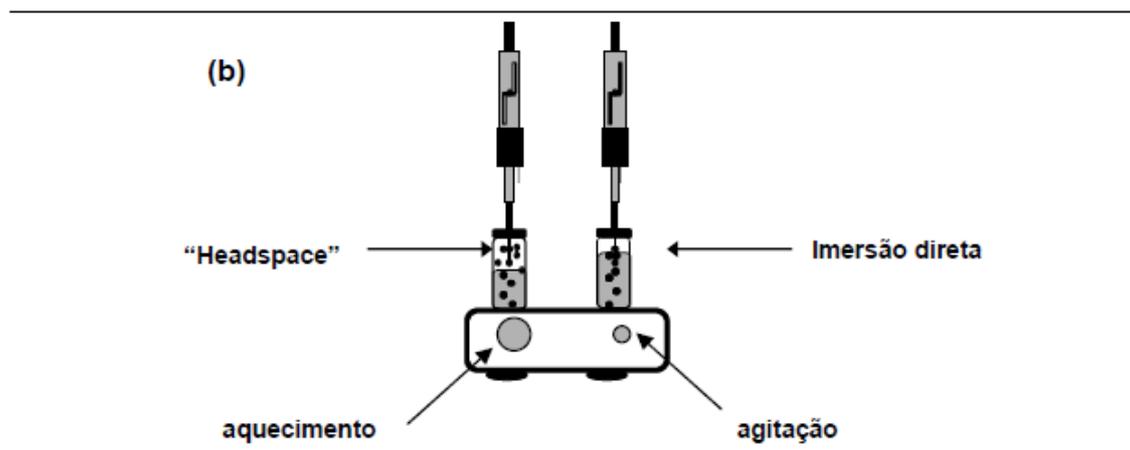


Fonte: (ORLANDO *et.al*, 2009).

Figura 18: Representação dos componentes de uma fibra empregados em MEFS

Os modos de operação em MEFS são a extração direta e a extração via *headspace*. No modo extração direta, o recobrimento da fibra é inserido diretamente na amostra e os analitos são transportados da amostra para a fase extratante. Para acelerar o processo, emprega-se agitação mecânica. Para amostras gasosas, a convecção natural do ar é suficiente para facilitar o rápido equilíbrio (LANÇAS, 2004). No modo "headspace", a fibra entra em

contato somente com os vapores do analito que podem ser liberados da matriz por aquecimento (ORLANDO *et.al*, 2009). (Figura 19).



Fonte: (ORLANDO *et.al*, 2009).

Figura 19: Modos de extração por MEFS

A técnica de "headspace" é especialmente útil para proteger a fibra de possíveis danos provocados por interferentes de elevada massa molecular ou baixa volatilidade presentes nas amostras, como materiais húmicos e proteínas (LANÇAS, 2004), sendo bastante empregada na determinação de compostos voláteis por cromatografia gasosa. Já a extração direta é utilizada para compostos menos voláteis e termossensíveis, sendo o modo mais empregado para análises por CLAE (ORLANDO *et.al*, 2009).

A natureza química dos analitos determina o tipo de fase sorvente que deve ser utilizada na extração. Atualmente, vários tipos de fases estacionárias estão disponíveis comercialmente com diferentes tamanhos, espessuras e polaridades. As fibras são, em sua maioria, constituídas de um ou mais polímeros sendo as mais utilizadas e de maior disponibilidade no mercado as de polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA), carbowax (CW) e as combinadas polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS-DVB), Carboxen-PDMS e Carbowax-DVB (ORLANDO *et. al*, 2009). A fibra mais utilizada tem sido a PDMS, embora apresente várias vantagens sobre outros polímeros, é uma fase não seletiva e apolar, o que dificulta a extração de compostos polares ou quando é desejada seletividade na extração (LANCAS, 2004).

Desde a sua introdução, a SPME tem se mostrado promissora para a extração de voláteis de bebidas alcoólicas, como vinhos, cachaça, uísque, entre outras. Welke (2012) quantificou 47 compostos responsáveis pelo

aroma dos vinhos produzidos a partir de uvas *Vitis vinifera* da cultivar Cabernet Sauvignon, através da SPME. Voláteis em vinhos produzidos a partir de uvas Pinotage foram extraídos por HS-SPME usando-se CAR-PDMS, onde foram identificados 206 compostos que pertencem à classe dos ésteres, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos, acetais, furanos e lactonas, compostos sulfurados, compostos nitrogenados, terpenos, fenóis e piranos (WELKE, 2012).

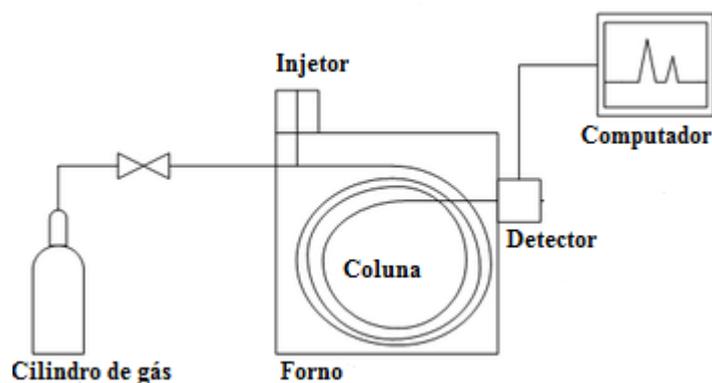
2.6 Análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massas

Entre os métodos modernos de análise, a cromatografia ocupa um lugar de destaque devido à facilidade com que efetua separação, identificação e quantificação das espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise como a espectrometria de massas (COLLINS *et.al*, 2006).

A cromatografia é uma técnica de separação em que os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases uma das quais é estacionária e a outra é móvel. Esta técnica é resultado de processos repetidos de adsorção e dessorção durante o movimento dos componentes da amostra ao longo da fase estacionária. A principal distinção entre os métodos cromatográficos ocorre em termos das propriedades físico-químicas da fase móvel. Um exemplo é a cromatografia gasosa que tem como fase móvel um gás inerte (WELKE, 2012).

Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a cromatografia gasosa, onde a separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa). A amostra, por meio de um sistema de injeção, é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização dessas substâncias que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes. O uso de um detector na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação dessas substâncias (COLLINS *et.al*, 2006).

O esquema básico de um cromatógrafo a gás é mostrado na Figura 20.



Fonte: www.bvsde.paho.org

Figura 20: Esquema básico de um cromatógrafo a gás

Um cilindro contendo gás sob alta pressão serve como fonte de gás de arraste (fase móvel), que levará as substâncias presentes na amostra para fora da coluna, quando elas não estiverem interagindo com a fase estacionária. Os gases mais utilizados como fases móveis são nitrogênio, hélio, hidrogênio e argônio. O gás de arraste não deve interagir com o recheio da coluna, deve ter elevada pureza, ser barato, disponível, e compatível com o detector usado.

O sistema de injeção deve ser aquecido em uma temperatura suficiente para que ocorra a vaporização total da amostra (20-50°C acima da temperatura da coluna), mas cuidados devem ser tomados para evitar decomposição dos compostos analisados.

A identificação de compostos voláteis é possível através da associação de um espectrômetro de massas a um cromatógrafo gasoso. A união dessas duas técnicas de análise química é eficaz na separação e na identificação de compostos provenientes de misturas complexas (SANTOS, 2006). Misturas orgânicas com compostos voláteis são separadas por cromatografia em fase gasosa através de uma coluna capilar, onde vários compostos desta mistura são levados a uma fonte de íons por um gás de arraste para obter o seu espectro de massas, que em conjunto com os índices de retenção dos gases são dados suficientes para elucidar a estrutura de compostos com grupos funcionais e de baixo peso molecular (FALCÃO, 2007).

2.6.1 Índice de Retenção de Kovats

A identificação de compostos deve ser feita comparando-se os tempos de retenção e espectros de massas dos compostos voláteis desconhecidos com

aqueles de compostos padrão. Entretanto o número de compostos voláteis de uma análise pode ser grande, o que torna economicamente limitante o uso de padrões para identificação (WELKE, 2012).

Através da análise por GC-MS é possível comparar os espectros de massas obtidos experimentalmente com aqueles reportados em biblioteca comercial de espectros de massas. Entretanto, este processo de identificação pode gerar incerteza na identificação dos compostos quando os espectros obtidos são semelhantes para diferentes compostos e, especialmente, quando se trata de isômeros presentes na amostra. A determinação dos índices de retenção, feita através da injeção de séries homólogas de compostos, é uma ferramenta auxiliar na identificação de compostos desconhecidos. A série de padrões de referência pode ser de alcanos, ésteres metílicos de ácidos graxos, álcoois, ou outras. Os tempos de retenção para uma série homóloga de compostos dependem logarithmicamente do número de átomos de carbono na cadeia. Embora os tempos de retenção variam de acordo com o sistema de cromatografia individuais (por exemplo no que diz respeito ao comprimento da coluna, a espessura da película, diâmetro, velocidade do gás portador e de pressão, e tempo de vazio), os índices de retenção de Kovats são independente destes parâmetros e permitem comparar os valores medidos por diferentes laboratórios de análise sob condições variáveis. Tabelas de índices de retenção pode ajudar a identificar os componentes comparando índices de retenção experimentalmente encontrados com valores conhecidos. O índice de retenção mais estudado e aceito é o índice de Kovats e o cálculo é feito segundo a equação 1:

$$KI = 100 \frac{\log t_{R(n+1)} - \log t_{R(n)}}{\log t_{R(x)} - \log t_{R(n)}} \quad (1)$$

Onde $t'_{R(x)}$ é o tempo de retenção ajustado do composto desconhecido (x); $t_{R(n)}$ é o tempo de retenção ajustado do alcano linear menos retido pela fase estacionária do que o composto x; $t_{R(n+1)}$ é o tempo de retenção ajustado do alcano linear mais retido do que o composto x. Este índice fornece informação sobre a sequência de eluição do composto e varia em função da fase estacionária e da temperatura, sendo independente das condições

experimentais. O índice de retenção de Kovats calculado para cada composto deve ser comparado com valores da literatura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Amostras

Foram avaliados 13 vinhos provenientes de diferentes regiões do Rio Grande do Sul, de acordo com o quadro 4.

Quadro 4: Dados referentes aos vinhos utilizados para a identificação de compostos voláteis

Nº	Uva	Região-cidade	Safra
1	Cabernet Sauvignon	Campanha Santana do Livramento	2012
2	Cabernet Sauvignon	Serra Gaúcha Flores da Cunha	2010
3	Cabernet Sauvignon	Serra Gaúcha Bento Gonçalves	2012
4	Cabernet Sauvignon	Serra Gaúcha Bento Gonçalves	2008
5	Riesling	Serra Gaúcha Bento Gonçalves	2012
6	Merlot	Serra Gaúcha	2012

		Bento Gonçalves	
7	Cabernet Sauvignon	Serra Gaúcha Garibaldi	2010
8	Merlot	Serra Gaúcha Bento Gonçalves	2012
9	Merlot	Serra Gaúcha Bento Gonçalves	2011
10	Cabernet Sauvignon/ Merlot	Campanha Santana do Livramento	2011
11	Merlot	Campanha Santana do Livramento	2012
12	Riesling	Campanha Santana do Livramento	2012
13	Riesling	Serra Gaúcha Bento Gonçalves	2011

3.1.2 Reagentes

Cloreto de Sódio P.A.

Alcanos lineares C7-heptano até C22 –docosano marca Sigma

Hexano com pureza HPLC.

3.2 Métodos

3.2.1 Pré-tratamento da amostra por SPME

Para a extração dos compostos voláteis do vinho foi realizada a técnica de microextração em fase sólida (SPME) utilizando a fibra PDMS 100µm (polidimetilsiloxano). Alíquotas de 10 mL das amostras de vinho foram transferidas para vials contendo 3,0 g de NaCl que foram hermeticamente fechados com septo de teflon e lacre de alumínio. O vial contendo a amostra foi introduzido em um bloco de alumínio que estava sobre a chapa do agitador magnético e permaneceu em aquecimento e agitação por 10 minutos. Posteriormente a fibra foi exposta ao headspace durante 30 minutos a uma temperatura de 60°C, com agitação (Figura 21). Após as extrações dos compostos a fibra foi inserida manualmente no cromatógrafo e os compostos foram dessorvidos da fibra por 10 minutos (Souza *et al.*, 2009).



Figura 21: Sistema empregado no processo de extração das substâncias voláteis via MEFS

3.2.2 Condições Instrumentais do CG-EM

A separação dos compostos voláteis foi conduzida em um Cromatógrafo gasoso Agilent Technologies 7890A GC System acoplado ao Espectrômetro de Massas modelo Agilent Technologies 5975C inert MSD Triple-axis Detector e autosampler 7643. Utilizou-se uma coluna capilar DB-5 de 30 m de comprimento, 0.25 mm de diâmetro interno e 0.25 μm de espessura do filme. O gás de arraste utilizado foi o Hélio (1 mL min^{-1}). As condições cromatográficas foram adaptadas de BIASON (2008). A temperatura da coluna obedeceu à seguinte programação: temperatura inicial 40°C , mantida por 2 minutos, em seguida com gradiente de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir a temperatura final de 250°C permanecendo por 1 minuto, totalizando um tempo de 24 minutos de corrida. Ambas as temperaturas do injetor e detector foram de 250°C . A forma de injeção usada foi splitless.

3.2.3 Identificação dos compostos voláteis

Para determinar os índices de Kovats foi empregada uma mistura de padrões de alcanos $\text{C}_7\text{-C}_{22}$ diluída em hexano, sendo injetado $1 \mu\text{L}$ desta solução nas mesmas condições das amostras. Após obtenção dos resultados, traça-se um gráfico com os valores de Kovats dos alcanos e o logaritmo do tempo de retenção dos mesmos ou utiliza-se a equação (1).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Otimização das condições de análises

Durante o desenvolvimento da metodologia analítica para extração de compostos voláteis foram avaliados diferentes temperaturas de exposição da fibra. Testaram-se as temperaturas de 45°C, 50°C e 60°C. Os cromatogramas mostraram uma menor adsorção da fibra para os compostos de massa molar mais elevada, nas duas temperaturas iniciais. Por outro lado a 60°C o perfil cromatográfico variou na região dos compostos mais leves, mostrando menor intensidade dos picos nesta região, e aparecimento de picos na região de compostos mais pesados. Assim optou-se por esta temperatura de extração.

A definição das condições cromatográficas foi feita após os testes de programação de temperatura. No primeiro teste a temperatura inicial foi 35°C mantida por 5 minutos com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ até a temperatura de 240°C por 7 minutos totalizando um tempo de 74 minutos de corrida. O cromatograma obtido mostrou que os picos estavam bem espaçados, mas, após 30 minutos de eluição apareciam poucos picos, levando a realização de novo teste para reduzir o tempo total de corrida. No segundo teste, a temperatura inicial foi de 40°C mantida por 2 minutos com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ até 250°C por 7 minutos, totalizando um tempo de 30 minutos de eluição. Nesta condição o tempo de análise foi reduzido e o cromatograma apresentou picos bem espaçados e sem sobreposição, mas após 24 minutos não apareceu nenhum composto. Realizou-se, portanto um terceiro teste com as mesmas condições do segundo, alterando apenas o tempo para 1 minuto a 250°C. As condições otimizadas para as análises das amostras de vinho são as descritas no item 3.2.2.

4.2 Compostos voláteis identificados nos vinhos

Para auxiliar na identificação e caracterização dos compostos, os valores de índice de retenção de Kovats calculados foram comparados com valores encontrados na literatura para colunas de mesma polaridade. O índice de retenção foi determinado através do gráfico que relacionou o número de átomos de carbono de alcanos saturados normais com o logaritmo dos tempos de retenção ajustados destes alcanos. Aceitou-se uma diferença de

3% nos valores de Kovats calculados e teóricos. A utilização dos valores de índice de retenção de Kovats aumentou a confiabilidade dos resultados obtidos em GC-MS, quando se utiliza apenas a interpretação de espectros de massas e a biblioteca NIST, o que contribuiu de forma significativa para identificação e caracterização dos compostos voláteis individuais.

Em vinhos elaborados a partir de uvas das cultivares "Cabernet Sauvignon", "Merlot" e "Riesling", procedentes de diferentes regiões do estado do Rio Grande do Sul, foram identificados 90 substâncias através da comparação dos espectros obtidos com aqueles apresentados pelo banco de dados da biblioteca NIST e por comparação com o índice de Kovats.

Dentre as 90 substâncias, 9 pertencem à classe dos ácidos, 24 pertencem à classe dos álcoois sendo que 9 são álcoois terpênicos, 8 à classe dos aldeídos, 7 à classe das cetonas sendo 5 norisoprenóides, 41 são ésteres e 1 composto é uma lactona. A figura 22 (p. 41) apresenta a distribuição percentual dos compostos orgânicos, onde 46% dos compostos identificados são ésteres, na maioria ésteres etílicos, os quais são responsáveis pelas propriedades sensoriais frutadas e florais do vinho. Através dos resultados observou-se que os compostos majoritários foram comuns a todos os vinhos, e que o lactato de etila não foi identificado somente nas amostras 5 e 12 e isto se deve provavelmente pela ausência da fermentação malolática.

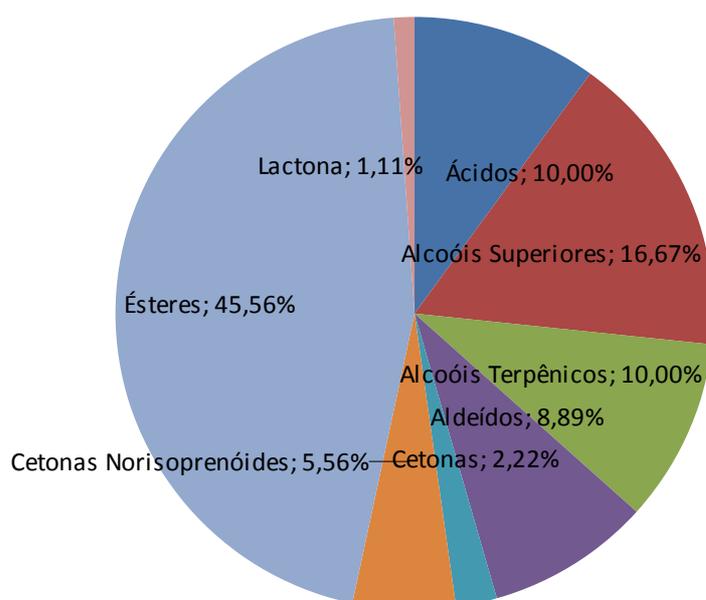


Figura 22: Distribuição percentual das classes de compostos voláteis identificados nos vinhos

Os demais ésteres como, acetato de etila, acetato de isoamila, hexanoato de etila, octanoato de etila, succinato de dietila, decanoato de etila e dodecanoato de etila que estão presentes em todos os vinhos, são compostos importantes para o aroma da bebida, e alguns destes são constituintes majoritários nos vinhos analisados (Tabela 3; pag. 43). Além dos ésteres, outro constituinte majoritário que contribui para a qualidade sensorial do vinho é o álcool aromático feniletanol.

Além das substâncias majoritárias, observa-se a presença de outros compostos comuns nos vinhos procedentes dos 3 tipos de uva, como 3-metilbutanoato de etila, decanal, decanol, ácido decanóico, 4-decenoato de etila, octanoato de butila, octanoato de isoamila, dodecanol, succinato de etil-3-metilbutila, laurato de isopropila, decanoato de isopentila, hexadecanoato de etila e hexadecanoato de isopropila. Alguns ácidos alifáticos importantes para o aroma do vinho como os ácidos hexanóico, octanóico, decanóico e dodecanóico são metabólitos provenientes da atividade de leveduras e influenciam negativamente no aroma do vinho (WELKE, 2012).

Tabela 3: Substâncias comuns em todas as amostras de vinhos.

Composto	T _r (min)	Kovats Calculado	Kovats Teórico	Amostras												
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Álcoois																
Etanol	2,316	609	463	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
3-metil 1-butanol	4,588	737	718	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Fenieltanol	10,908	1138	1136	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Ésteres																
Acetato de etila	3,486	675	577	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Lactato de etila	5,844	809	787	✓	✓	✓	✓	X	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X	✓
Acetato de isoamila	6,94	873	856	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Hexanoato de etila	9,018	998	980	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Succinato de dietila	11,805	1179	1151	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Octanoato de etila	12,057	1196	1173	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Decanoato de etila	14,737	1390	1381	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Dodecanoato de etila	17,148	1587	1580	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

A análise do perfil cromatográfico para os vinhos procedentes da cultivar Cabernet Sauvignon mostraram uma semelhança em todo cromatograma. As substâncias mais voláteis (etanol, acetato de etila e 3-metilbutanol) que estão presentes no início do cromatograma, mostraram picos muito alargados, com uma baixa resolução entre eles, o que dificultou a sua identificação e a quantificação através da área relativa. No restante do cromatograma os picos se apresentaram bem resolvidos, bem separados, não havendo co-eluição entre eles, o que facilitou a identificação dos demais compostos. Este fato ocorreu em todas as análises, independente do tipo de vinho. A figura 23 mostra um cromatograma típico dos compostos voláteis do vinho procedente da uva "Cabernet Sauvignon". Neste, os picos de maiores intensidades são predominantemente ésteres, seguido de compostos carbonilados e alcoóis.

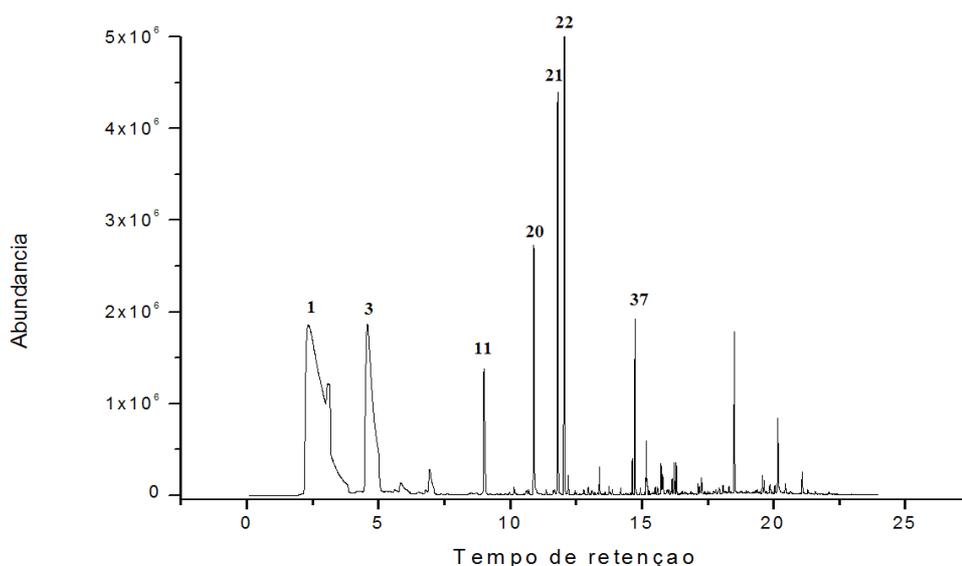


Figura 23: Cromatograma das substâncias voláteis do vinho "Cabernet Sauvignon"

Considerando que o etanol é o composto volátil majoritário no vinho, determinou-se inicialmente seu tempo de retenção. Nas condições cromatográficas citadas em 3.2.2, o pico do etanol é detectado a partir de 1,3 min. A análise da amostra de vinho apresenta um pico largo que se inicia em 1,3 min, o qual foi atribuído ao etanol. Como o acetato de etila tem um tempo de retenção próximo ao do etanol, e devido ao alargamento do pico do etanol, ocorreu uma sobreposição parcial dos picos destes

compostos, onde se observa um “ombro” no pico do etanol, correspondente ao acetato de etila. Devido a estas dificuldades, os valores do índice de Kovats tabelado e calculado para o etanol foram bem diferentes. Situação semelhante foi encontrada por BIASON (2008) ao analisar compostos voláteis em cerveja. Uma proposta seria utilizar outra coluna cromatográfica, ou aumentar a temperatura inicial da programação cromatográfica. O aumento da temperatura não é viável uma vez que favorece a co-eluição total destes compostos e de outros. Como os demais picos apresentaram boa resolução em todo cromatograma, considerou-se que esta condição foi adequada para as análises dos vinhos.

A análise de um vinho da uva “Cabernet Sauvignon” permitiu identificar 62 substâncias voláteis, sendo 2 ácidos, 13 alcoóis superiores, 7 alcoóis terpênicos, 7 aldeídos, 2 cetonas, 6 cetonas norisoprenóides, 24 ésteres e 1 fenol que corresponde à um antioxidante (Tabela 4; pag. 47).

Nestes vinhos foram identificados o maior número de compostos voláteis, com predomínio dos ésteres e alcoóis superiores. Diferente dos demais vinhos, nos procedentes da uva “Cabernet Sauvignon” foram identificados 6 cetonas norisoprenóides, dentre elas a β -damascenona e a diidro- β -ionona. Normalmente as cetonas são encontradas nas uvas, porém algumas delas não são afetadas pelo processo de fermentação, entre elas estão as cetonas norisoprenóides, damascenona e as α - e β - iononas (JACKSON, 1993). Estas cetonas são de grande importância na qualidade sensorial do vinho.

Os ésteres são qualitativamente os constituintes mais importantes de vinhos, sendo os ésteres etílicos os mais abundantes, seguidos pelos acetatos e ésteres etílicos de ácidos graxos. Os ésteres mais abundantes neste vinho foram o octanoato de etila, hexanoato de etila, succinato de dietila, succinato de etil 3-metilbutila e acetato de isoamila. Outros ésteres foram identificados em quantidades traço, como os provenientes da combinação de hidroxíácidos (2-hidroxi-4-metilpentanoato de etila). Os demais ésteres etílicos são procedentes de ácidos graxos de cadeia longa. O lactato de etila é formado em paralelo com o ácido láctico durante o processo de fermentação maloláctica e suas concentrações no vinho tinto dependem da capacidade fermentativa da cepa (MAICAS et al., 1999).

Os compostos aromáticos encontrados em vinhos devem ser procedentes dos barris utilizados para o envelhecimento da bebida.

Também apresentaram percentagem expressiva neste vinho, o feniletanol e o decanal.

Do total de compostos identificados para a uva "Cabernet Sauvignon", 28 são específicos desta uva, como o Linalool um álcool terpênico originado da casca da uva, que, de acordo com WELKE (2012) contribui com aroma floral para o vinho. Além dele mais 1 ácido, 4 alcoóis terpênicos (Figura 24), 8 álcoois superiores, 4 aldeídos, 2 cetonas, 4 cetonas norisoprenóides (Figura 25) e 4 ésteres, diferenciam os vinhos da uva "Cabernet Sauvignon" dos demais. Todos estes compostos estão apresentados na Tabela 5, p. 52.

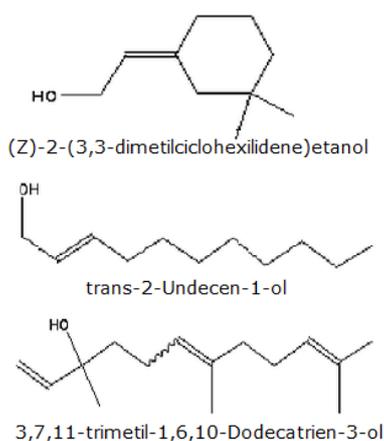


Figura 24: Fórmulas estruturais dos alcoóis terpênicos

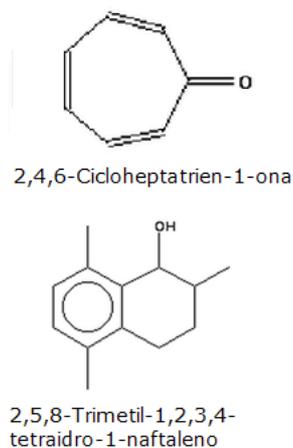


Figura 25: Fórmulas estruturais das cetonas norisoprenóides

Tabela 4: Substâncias identificadas em vinhos "Cabernet Sauvignon" e a respectiva área relativa.

Composto		t_R(min)	Kovats Calculado	Kovats Teórico	% de área
1	Etanol	2,713	631	443	-
2	Acetato de etila	3,556	678	577	-
3	3-metil 1-butanol	4,588	737	718	19,321
4	Butanoato de etila	5,629	797	794	0,304
5	Lactato de etila	5,844	809	787	1,052
6	3-metilbutanoato de etila	6,537	849	824	0,282
7	1-Hexanol	6,795	864	852	0,185
8	Acetato de isoamila	6,94	873	856	1,282
9	2-Heptanol	7,342	897	877	0,074
10	2-Octanol	8,508	967	979	0,127
11	Hexanoato de etila	9,023	998	980	2,472
12	4-metil-2,4,6-cicloheptatrien-1-ona	9,823	1048	1047	0,013
13	3,5-dimetil-2-octanol	9,92	1054	1049	0,003
Composto		t_R(min)	Kovats Calculado	Kovats Teórico	% da área total
14	2-hidroxi-4-metilpentanoato de etila	9,974	1058	1060	0,027
15	1-Octanol	10,145	1069	1054	0,179
16	2-Nonanol	10,307	1079	1078	0,001

17	(2E,4E)-2,4-hexadienoato de etila	10,597	1098	1071	0,093
18	2,6-Dimetil-2,7-octadien-6-ol	10,634	1100	1082	0,066
19	Nonanal	10,693	1104	1104	0,089
20	Feniletanol	10,897	1117	1082	3,132
21	Succinato de dietila	11,805	1179	1151	3,930
22	Octanoato de etila	12,057	1196	1173	6,013
23	Decanal	12,197	1205	1183	0,185
24	2,5-dimetilbenzaldeído	12,455	1223	1208	0,045
25	Forniato de 3,7-dimetil-6-octenila	12,519	1228	1262	0,029
26	Fenilacetato de etila	12,97	1259	1259	0,100
27	2-(3,3-dimetilciclohexilideno)etanol	13,077	1267	1281	0,040

	Composto	t_R(min)	Kovats Calculado	Kovats Teórico	% da área total
28	Undecanal	13,212	1277	1303	0,037
29	1-(2,6,6-Trimetil-2-ciclohexen-1-il)- 2-buten-1-ona (<u>β-Damascenona</u>)	13,749	1316	1322	0,119
30	Succinato de etila butila	13,878	1325	1350	0,086
31	trans-2-Undecen-1-ol	13,99	1334	1365	0,005
32	Octanoato de butila	14,199	1344	1373	0,073
33	Ácido decanóico	14,302	1358	1372	0,006
34	Dodecanal	14,463	1369	1386	0,024

35	3-Dodecanona	14,57	1378	1370	0,024
36	(4E)-4-decenoato de etila	14,635	1382	1389	0,323
37	Decanoato de etila	14,737	1391	1381	1,494
38	Succinato de etil 3-metilbutila	15,182	1425	1385	0,663
39	3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il) 2-propenal	15,262	1432	1410	0,044

	Composto	t_R(min)	Kovats Calculado	Kovats Teórico	% da área total
40	Octanoato de isoamila	15,381	1441	1430	0,041
41	4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butanona (Diidro β-ionona)	15,456	1447	1449	0,027
42	(5E)-6,10-Dimetil-5,9-undecadien-2-ona	15,505	1451	1426	0,146
43	1-Dodecanol	15,725	1469	1457	0,593
44	2,6-Ditert-butylbenzo-1,4-quinona	15,789	1474	1443	0,225
45	Di-tert-butyl-p-cresol	16,31	1517	1503	0,205
46	2-hexil 1-octanol	16,579	1539	1504	0,081
47	2-hexil 1-decanol	16,783	1556	1591	0,029
48	3,7,11-trimetil-1,6,10-dodecatrien-3-ol	16,858	1563	1545	0,134
49	Dodecanoato de etila	17,137	1587	1580	0,114
50	1-tetradecanal	17,373	1607	1601	0,037
51	2,5,8-Trimetil-1,2,3,4-tetraidro-1-naftaleno	17,432	1613	1642	0,023

Composto	t_R(min)	Kovats Calculado	Kovats Teórico	% da área total
52 Laurato de isopropila	17,508	1620	1615	0,160
53 2-Metil-tridecano-2,12-diol	17,572	1625	1667	0,034
54 Decanoato de isopentila	17,717	1638	1633	0,037
55 3,7,11-trimetil-1-dodecanol	17,749	1640	1667	0,035
56 Ácido β-hidroxi-dodecanoico	18,856	1742	1733	0,031
57 2-Hexadecanol	18,931	1749	1774	0,057
58 (2Z)-2-Hexil-3-fenil-2-propenal	18,963	1752	1762	0,207
59 Tetradecanoato de etila	19,317	1786	1779	0,253
60 Tetradecanoato de isopropila	19,629	1816	1814	0,437
61 Hexadecanoato de etila	21,299	1987	1978	0,146
62 Hexadecanoato de isopropila	21,573	2016	2013	0,072

Tabela 5: Compostos específicos da uva "Cabernet Sauvignon"

Composto	t_r (min)	Kovats Calculado	Kovats Teórico
Ácidos			
Ácido β-hidroxidodecanóico	18,856	1742	1733
Álcoois Superiores			
2-Heptanol	8,508	967	979
2-Octanol	9,023	998	980
3,5-dimetil-2-octanol	9,920	1054	1049
1-Octanol	10,145	1069	1054
2-Nonanol	10,307	1079	1078
2-hexil 1-octanol	16,579	1539	1504
2-hexil 1-decanol	16,783	1556	1591
3,7,11-trimetil-1-dodecanol	17,749	1640	1667
Alcoóis terpênicos			
2,6-Dimetil-2,7-octadien-6-ol (<u>Linalool</u>)	10,634	1100	1082
(Z)-2-(3,3-dimetilciclohexilidene)etanol	13,077	1267	1281
trans-2-Undecen-1-ol	13,99	1334	1365
3-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-ila)2-propenal	15,262	1432	1410
3,7,11-trimetil-1,6,10-Dodecatrien-3-ol (<u>nerolidol</u>)	16,858	1563	1545
Aldeídos			
Nonanal	10,693	1104	1104
2,5-dimetilbenzaldeído	12,455	1223	1208
Undecanal	13,212	1277	1303
1-Tetradecanal (Miristaldeído)	17,373	1607	1601
Cetonas			
3-Dodecanona	14,57	1378	1370
2,6-Ditert-butilbenzo-1,4-quinona	15,789	1474	1443
Cetonas Norisoprenóides			
4-metil 2,4,6-Cicloheptatrien-1-ona	9,823	1048	1047
1-(2,6,6-Trimetil-2-ciclohexen-1-il)2-butan-1-ona (β-damascenona)	13,749	1316	1322
Composto	t_r	Kovats	Kovats

	(min)	Calculado	Teórico
4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-Butanona (diidro- β -ionona)	15,456	1447	1449
2,5,8-Trimetil-1,2,3,4-tetraidro-1-naftaleno	17,432	1613	1642
Ésteres			
2-hidroxi-4-metilpentanoato de etila	9,974	1058	1060
(2E,4E)-2,4-Hexadienoato de etila	10,597	1098	1071
Formiato de 3,7-dimetil-6-octenila	12,519	1228	1262
Fenilacetato de etila	12,97	1259	1259

O cromatograma característico dos compostos voláteis do vinho Riesling está representado na Figura 26. Novamente os picos de maiores áreas são predominantemente ésteres.

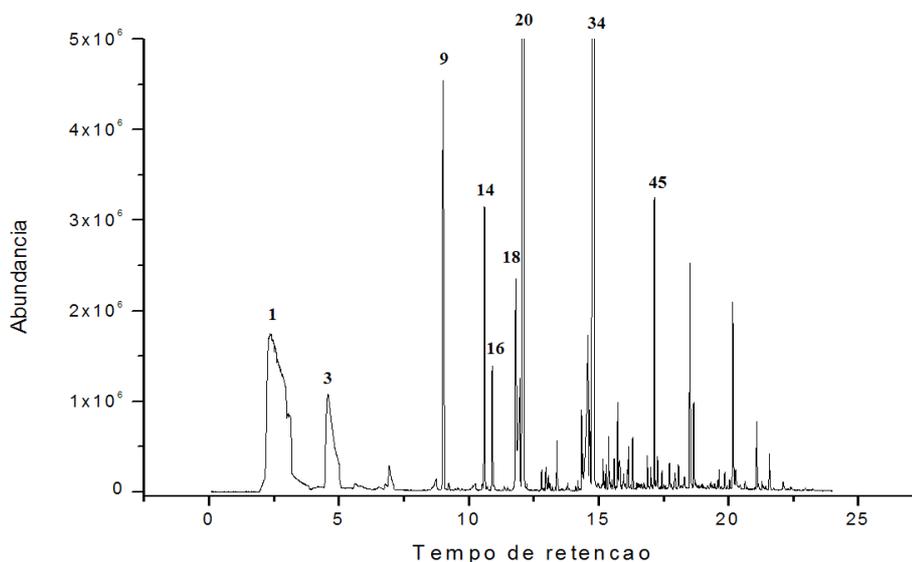


Figura 26: Cromatograma dos compostos voláteis do vinho "Riesling".

A análise de vinhos da uva "Riesling" permitiu identificar 53 compostos, sendo 6 ácidos, 7 álcoois superiores, 2 álcoois terpênicos, 2 cetonas, sendo que 1 é norisoprenóide, 33 ésteres e 1 lactona (Tabela 6; p. 55).

Observou-se uma diferença nos compostos presentes no vinho da uva Riesling, quando comparado com os da uva "Cabernet Sauvignon". O vinho da uva "Riesling" apresentou um maior número de compostos da classe dos ésteres, e menor número de cetonas norisoprenóides.

Dentre os ésteres de cadeia longa, os picos do decanoato de etila e o octanoato de etila tiveram elevada área percentual. Tendo em vista que os ácidos decanóico e octanóico também foram identificados neste vinho, e em concentração significativa, pode-se inferir que seus ésteres foram formados através da reação de esterificação, possivelmente após a etapa de fermentação.

De modo semelhante ao vinho da uva "Cabernet Sauvignon", foram identificados diversos ésteres de ácidos graxos de cadeia longa.

Dos 33 ésteres identificados nos vinhos da uva "Riesling", 40% são específicos da uva, como acetato de hexila, pentanodionato de dietila, laurato de isopropila, hexadecanoato de metila, entre outros, como apresentado na Tabela 7, p. 59. Além dos ésteres, 2 álcoois terpênicos, 4 ácidos, 1 cetona e 1 lactona diferenciam os vinhos da uva Riesling dos demais. De acordo com SANTOS (2006), a lactona 2-vinil-dihidrofuran2-ona (Figura 27) está associada à uva Riesling, não sendo mencionado sobre a 5-Pentildiidro-2(3H)-furanona (Figura 28) que foi identificada neste trabalho. Mas além de serem originárias das uvas, as lactonas também podem se originar de processos fermentativos ou podem ser extraídas da madeira dos barris utilizados para o envelhecimento do vinho.

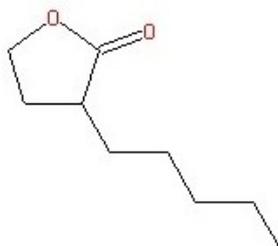


Figura 27: Fórmula estrutural da 5-Pentildiidro-2(3H)-furanona

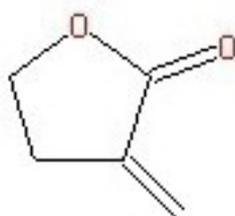


Figura 28: Fórmula estrutural da 2-vinil-diidrofuran2-ona

Tabela 6: Compostos identificados em vinho "Riesling" através da CG-EM.

Composto		t_R (min)	Kovats Calculado	Kovats Teórico	% da Área Total
1	Etanol	3,068	651	443	-
2	Acetato de etila	3,492	675	577	-
3	3-metil 1-butanol	4,582	737	718	5,528
4	Butanoato de etila	5,629	797	785	0,246
5	3-metilbutanoato de etila	6,526	849	824	0,222
6	1-Hexanol	6,8	864	860	0,130
7	Acetato de Isoamila	6,929	872	855	0,621
8	Acido Hexanoico	8,749	981	974	0,343
9	Hexanoato de etila	9,023	998	980	3,942
10	Acetato de hexila	9,227	1011	1008	0,118
11	Acido 2 Hexenoico	9,727	1042	1042	0,045
12	2-hidroxiopropanoato de pentila	9,925	1055	1075	0,024
13	Acido 2,4 hexadienoico	10,248	1075	1074	0,278
Composto		t_R (min)	Kovats Calculado	Kovats Teórico	% da Área Total
14	2,4 hexadienoato de etila	10,602	1098	1075	1,874
15	Nona-3,5-dien-2-ol	10,709	1105	1094	0,790
16	Feniletanol	10,908	1119	1136	0,898

17	Octanoato de metila	10,972	1123	1108	0,560
18	Succinato de dietila	11,81	1179	1151	1,895
19	Acido octanoico	11,955	1189	1173	1,343
20	Octanoato de etila	12,095	1198	1183	21,317
21	Decanal	12,234	1208	1204	0,120
22	Hexanoato de isoamila	12,804	1248	1218	0,193
23	Acetato de feniletila	12,97	1259	1259	0,267
24	Hexanoato de amila	13,056	1266	1270	0,201
25	1-Decanol	13,115	1270	1255	0,109
26	Pentanodionato de dietila	13,212	1277	1280	0,032
27	5-Pentildiidro-2(3H)-furanona	13,555	1302	1308	0,043
	Composto	t_R (min)	Kovats Calculado	Kovats Teórico	% da Área Total
28	Decanoato de metila	13,808	1320	1309	0,121
29	Succinato de etil butila	13,883	1326	1350	0,110
30	Octanoato de butila	14,119	1344	1373	0,030
31	(2E,4E)-2,4-hexadienoato de propila	14,35	1361	1366	0,583
32	Acido Decanoico	14,549	1376	1372	2,730
33	4-decenoato de etila	14,656	1385	1371	0,030
34	Decanoato de etila	14,785	1394	1381	22,61
35	Succinato de etil 3-metilbutila	15,166	1424	1385	0,257

36	Octanoato de isoamila	15,392	1442	1433	0,389
37	(5E)-6,10-Dimetil-5,9-undecadien-2-ona	15,521	1452	1453	0,020
38	1-Dodecanol	15,725	1469	1457	0,740
39	2,6-di-Tert-butil-p-benzoquinona	15,795	1474	1443	0,040
40	3-hidroxitridecanoato de etila	16,466	1530	1539	0,035
41	3,7,11-trimetil-1-decanol	16,536	1536	1563	0,040
	Composto	t_R (min)	Kovats	Kovats	% da Área
			Calculado	Teórico	Total
42	Decanoato de butila	16,579	1539	1570	0,134
43	Acido dodecanoico	16,751	1554	1554	0,092
44	Dodecanoato de vinila	16,998	1574	1570	0,221
45	Dodecanoato de etila	17,148	1587	1580	1,341
46	Laurato de isopropila	17,502	1619	1615	0,051
47	Decanoato de isopentila	17,723	1638	1633	0,250
48	1-Tetradecanol	18,077	1670	1664	0,235
49	12-oxododecanoato de etila	19,301	1784	1769	0,133
50	Tetradecanoato de isopropila (Miristato de isopropila)	19,629	1816	1814	0,226
51	Hecadecanoato de metila	20,644	1918	1908	0,150
52	Hexadecanoato de etila	21,294	1986	1978	0,146
53	Hexadecanoato de isopropila	21,578	2017	2013	0,202

Tabela 7: Compostos específicos da uva "Riesling"

Composto	T_r	Kovats Calculado	Kovats Teórico
Ácidos			
Ácido Hexanóico	8,749	981	974
Ácido 2-Hexenóico	9,727	1042	1042
Ácido 2,4 hexadienóico	10,248	1075	1074
Acido dodecanoico	16,751	1554	1554
Álcool Superior			
3,7,11-trimetil-1-Decanol	16,536	1536	1563
Álcool terpênico			
Nona-3,5-dien-2-ol	10,709	1105	1094
Cetona			
2,6-di-terc-butil-p-benzoquinona	15,795	1474	1443
Ésteres			
Acetato de hexila	9,227	1011	1008
2-hidroxiopropanoato de pentila	9,925	1055	1075
Octanoato de metila	10,972	1123	1108
Hexanoato de amila	13,056	1266	1270
Pentanodionato de dietila (Glutarato de dietila)	13,212	1277	1280
Decanoato de metila	13,808	1320	1309
2,4-hexadienoato de etila	14,35	1361	1366
3-hidroxitridecanoato de etila	16,466	1530	1539
Decanoato de butila	16,579	1539	1570
Dodecanoato de vinila	16,998	1574	1570
Laurato de isopropila	17,502	1619	1615
12-oxododecanoato de etila	19,301	1784	1769
Hexadecanoato de metila	21,578	2017	2013
Lactona			
5-Pentildiidro-2(3H)-furanona	13,555	1302	1308

O cromatograma típico dos compostos voláteis de vinhos Merlot está apresentado na Figura 29.

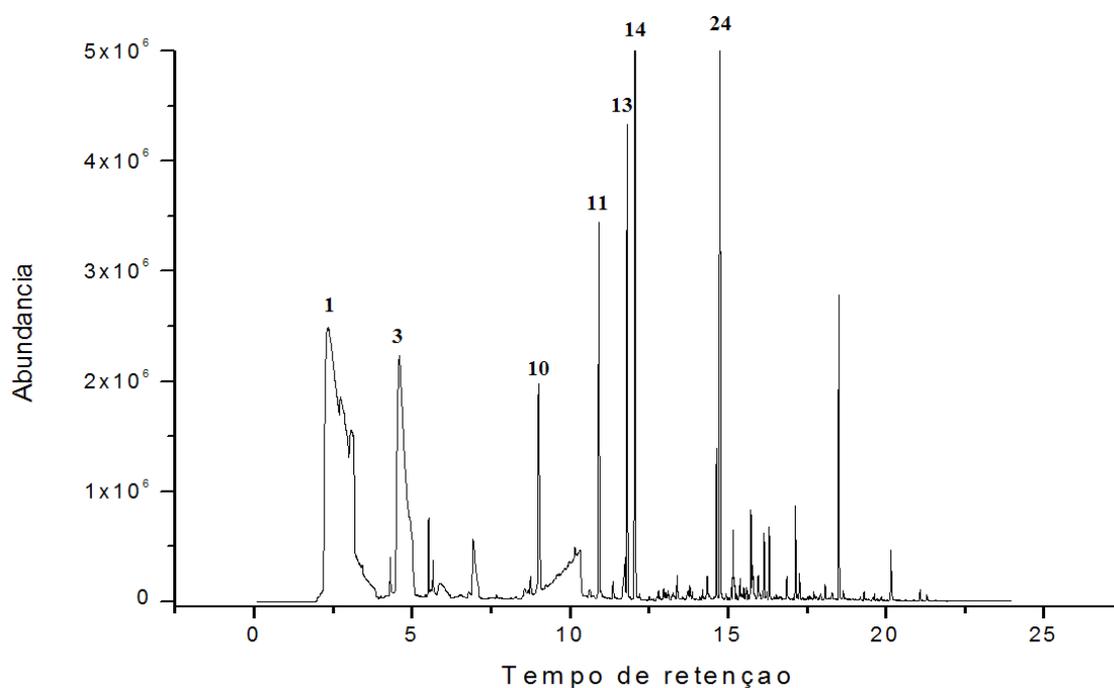


Figura 29: Cromatograma dos compostos voláteis do vinho “Merlot”

A análise dos vinhos da uva Merlot permitiu identificar 42 compostos, sendo que mais da metade, 22, pertencem à classe dos ésteres, 11 são álcoois superiores, 2 são álcoois terpênicos, 3 pertencem à classe dos ácidos e 2 à dos aldeídos (Tabela 8; p.62).

Comparando quantitativamente o vinho da uva Merlot com os demais tipos de vinho, constata-se que este vinho apresenta menor número de compostos voláteis. Dentre os compostos identificados nos vinhos da uva Merlot, 6 são específicos da uva (Tabela 9; p. 66), sendo o Citronelol (3,7-Dimetil-6-octen-1-ol) um terpenóide que contribui com aroma frutado assim como o 1-Metil-1,3-propanediol. Além deste, 2 ésteres contribuem para diferenciar este vinho dos demais. O ácido láctico está presente em todos os vinhos que passam pela fermentação malolática, e provavelmente foi identificado neste vinho por estar presente em maior concentração. É possível perceber que a percentagem de área do pico do lactato de etila (éster originado a partir do ácido láctico) neste cromatograma é bem inferior ao dos outros vinhos.

A partir da figura 22, que mostra o número de compostos voláteis por classe identificados em cada tipo de vinho, é fácil visualizar que os ésteres são predominantes em todas as uvas seguida dos alcoóis superiores. Além disso, observa-se que a variedade de classes de compostos identificados na uva "Cabernet Sauvignon" foi maior.

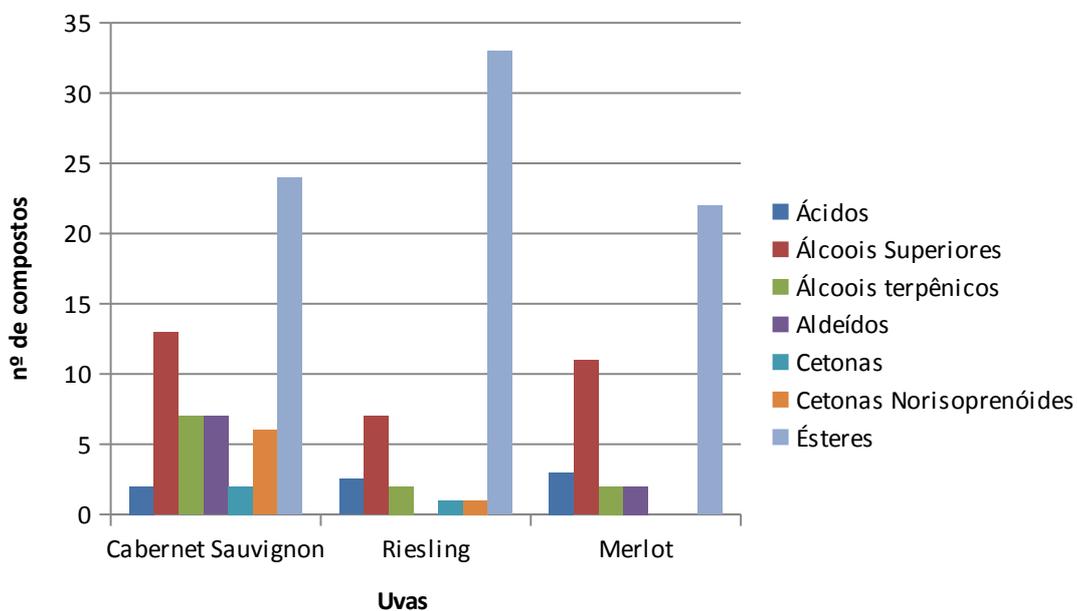


Figura 30: Classe de compostos identificados nos vinhos procedentes de cada cultivar de uva

Tabela 8: Compostos identificados em vinho "Merlot"

	Composto	t_r (min)	Kovats Calculado	Kovats Teórico.	% da Área total
1	Etanol	2,724	632	443	
2	Acetato de etila	3,486	675	577	
3	3-metil 1-butanol	4,587	737	718	14,617
4	Lactato de etila	5,516	786	787	0,595
5	1-Metil-1,3-propanodiol	5,661	799	777	0,512
6	Ácido láctico	5,951	815	838	1,058
7	3-metilbutanoato de etila	6,52	848	824	0,369
8	1-Hexanol	6,8	865	852	0,193
9	Acetato de isoamila	6,934	873	856	1,618
10	Hexanoato de etila	9,018	998	980	2,547
11	Fenieltanol	10,908	118	1136	2,829
12	Ácido octanóico	11,729	1173	1173	1,414
	Composto	t_r (min)	Kovats Calculado	Kovats Teórico.	% da Área total
13	Succinato de dietila	11,815	1179	1151	3,257
14	Octanoato de etila	12,057	1196	1183	8,386
15	Decanal	12,202	1206	1204	0,125

16	3,7-Dimetil-6-octen-1-ol (Citronelol)	12,513	1227	1208	0,089
17	Hexanoato de isoamila	12,798	1248	1253	0,146
18	Acetato de feniletila	12,97	1259	1259	0,157
19	1-Decanol	13,109	1270	1258	0,109
20	Nanoato de etila	13,426	1292	1282	0,242
21	Octanoato de butila	14,119	1344	1373	0,041
22	Ácido decanóico	14,35	1361	1372	0,307
23	(4E)-4-decenoato de etila	14,64	1383	1389	0,758
24	Decanoato de etila	14,737	1390	1381	5,008

	Composto	t_r (min)	Kovats Calculado	Kovats Teórico.	% da Área total
25	Dodecanal	14,935	1406	1402	0,108
26	Succinato de etil 3-metilbutila	15,161	1424	1385	0,602
27	Octanoato de isoamila	15,381	1441	1430	0,301
28	Octanoato de pentila	15,424	1444	1468	0,201
29	Dodecanol	15,725	1469	1457	0,797
30	2,6,10-trimetil-Tetradecano	16,02	1493	1519	0,017
31	2,6-Di-tert-butil-4-metilfenol	16,305	1516	1503	0,398
32	(6E)-3,7,11-Trimetil-1,6,10-dodecatrien-3-	16,852	1562	1564	0,227

	ol				
33	Dodecanoato de etila	17,142	1587	1580	0,526
34	Laurate de isopropila	17,507	1619	1615	0,024
35	2-Metil-tridecano-2,12-diol	17,572	1625	1667	0,014
36	Decanoato de isopentila	17,712	1637	1615	0,244

	Composto	t_r (min)	Kovats Calculado	Kovats Teórico.	% da Área total
37	Tetradecanol	18,071	1669	1656	0,131
38	Tetradecanoato de etila	19,306	1785	1779	0,109
39	3-Hexadecanol	19,725	1826	1774	0,094
40	Hexadecanoato de etila	21,288	1986	1978	0,061
41	Hexadecanoato de isopropila	21,567	2015	2013	0,008

Tabela 9: Compostos específicos da uva “Merlot”

Composto	T_r (min)	Kovats Calculado	Kovats Teórico
Ácidos			
Ácido láctico	5,951	815	838
Álcoois terpênicos			
1-Metil-1,3-propanediol	5,661	799	777
3,7-Dimetil-6-octen-1-ol (Citronelol)	12,513	1227	1208
Ésteres			
Nanoato de etila	13,426	1292	1282
Octanoato de pentila	14,119	1344	1373
2,6-Di-tert-butil-4-metóxifenol	16,305	1516	1503

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram que o método de extração empregado foi adequado e permitiu a identificação de vários compostos voláteis, mesmo que a fibra utilizada não apresentasse polaridade similar à maioria dos compostos presentes no vinho. A fibra PDMS é apolar, o que dificulta a extração de compostos polares, como cetonas, álcoois, ácidos que estão presentes em abundância no vinho, o que não favoreceu a extração de um número maior de compostos presentes destas classes.

Os dados mostraram que os vinhos possuem diversos ésteres e álcoois comuns em sua composição, variando apenas a quantidade, sendo que os compostos minoritários são os responsáveis por diferenciar os aromas de cada um. Nos vinhos da uva Riesling foram identificados diversos ésteres os quais não estão presentes nos vinhos das uvas Merlot e Cabernet. Já o vinho Cabernet é diferenciado pelos seus álcoois terpênicos e aldeídos.

Este trabalho possibilitou diferenciar um vinho, através de diversos compostos, ora específicos de cada vinho, porém é necessário um aprofundamento nesta área e que um tratamento estatístico seja realizado em busca de novas comparações.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, K. et al. Metabolic constituents of grapevine and grape-derived products. **Phytochemistry Reviews**, v. 9, n. 3, p. 357-378, sept. 2010.

AZEVEDO, L.C. **Estudo de compostos carbonílicos e os respectivos ácidos hidroxialquilsulfônicos em vinhos**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência em Química Analítica) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

Banco Regional De Desenvolvimento do Extremo Sul (BRDE). Agência de Florianópolis. Gerência de Planejamento. **Vitivinicultura em Santa Catarina: situação atual e perspectivas**. Florianópolis : BRDE,2005. 83p.;21cm.

BIASON, L. C. **Utilização de adsorventes durante o processo de microextração em fase sólida de *flavours* de cerveja**. 2008. 112 p. Dissertação (Instituto de Química) Universidade Federal de Rio Grande do Sul.

BIASOTO, A. C. T. **Vinhos tintos de mesa produzidos no Estado de São Paulo: caracterização do processo de fabricação, de parâmetros físico-químicos, do perfil sensorial e da aceitação**. 2008. 216p. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BRASIL, 1988. Portaria nº 91, de 18 de Julho de 1988. **Aprova as normas referentes a Complementação do Padrões de Identidade e Qualidade do vinho**. Disponível em: <<http://www2.agricultura.rs.gov.br/>>. Acesso em 12 de Junho de 2013.

BRASIL,2004. Lei nº 10.970, de 12 de Novembro de 2004. Altera dispositivos da Lei nº 7.678 , de 8 de Novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do

vinho, e dá outras providências. Disponível em < <http://www.receita.fazenda.gov.br/>>. Acesso em 12 de Junho de 2013.

BURIN, V. M. **Caracterização de clones da variedade Cabernet Sauvignon: uvas e vinhos de São Joaquim, Santa Catarina.** 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia.** Campinas: UNICAMP, 2006. 456 p.

DIAS, J. F. **Determinação dos conteúdos de resveratrol em vinhos tintos de duas regiões brasileiras.** 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

EINLOFT, T. C. **Caracterização micotoxicológica de uvas viníferas produzidas no Rio Grande do Sul, Brasil.** 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

EMBRAPA UVA E VINHO. **Sistema de produção de vinho tinto.** 2006. Disponível em: < <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/sprod/VinhoTinto/>> Acesso em 10 de Maio de 2013.

ETIÉVANT, P. X. Wine. In: MAARSE, H. (editor). **Volatile Compounds in Food and Beverages.** New York: Marcel Dekker Inc., 1991, 764p.

EVANS, T. J.; BUTZKE, C. E.; EBELER, S. E. Analysis of 2,4,6-trichloroanisole in wines using solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 786 nº 2, (1997), 293-298.

FALCÃO, L. D. **Caracterização analítica e sensorial de vinhos Cabernet Sauvignon de diferentes altitudes de Santa Catarina.** 2007. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

FERREIRA, V.; LÓPEZ, R.; CACHO, J. F. Quantitative determination of the odorants of young red wine from different grape varieties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, p. 1659-1667, 2000.

GENISHEVA, Z. **Caracterização aromática varietal das castas brancas recomendadas para a produção de vinho verde. 2007.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Biológica) – Universidade do Minho, Braga, 2007.

GUERRA, C. C.; MANDELLI, F.; TONIETTO, J.; ZANUS, M. C. CAMARGO, U. A. **Conhecendo o essencial sobre uvas e vinhos.** – Bento Gonçalves : Embrapa Uva e Vinho, 2009. 69p. : il. ; 10cm. (Documentos / Embrapa Uva e Vinho, ISSN, 1516-8107 ; 48).

JACKSON, R. S. **Wine Science – Principles and Applications.** San Diego: Academic Press. 1993. 474p.

JANG, M., CAI, L., UDEANI, G.O., SLOWING, K.V., THOMAS, C.F., BREECHER, C.W.W., et al. Cancer chemopreventive activity of resveratrol, a natural product derived from grapes. **Science**. v.275, p.218-220, 1997.

JUNIOR, L. C. C; SOARES, M. M. **Distribuição regional da produção de uva e vinho em Santa Catarina, Brasil.** 2007.

LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida (SPE).** São Carlos: RiMa, 2004.

LIMA, L.L.A.; SCHULER, A.; GUERRA, N.B.; PEREIRA, G.E.; LIMA, T.L.A.; ROCHA, H. Otimização e validação de método para determinação de ácidos orgânicos em vinhos por cromatografia líquida de alta eficiência. *Quím. Nova* vol. 33 nº5 São Paulo, 2010. Disponível em:< <http://www.scielo.br>>

MALHEIROS, P.G. **Saber beber, saber viver: estudo antropológico sobre as representações e práticas em torno do consumo de vinho entre degustadores, na cidade de Porto Alegre.** 2006. Dissertação (Mestrado em Antropologia Social) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

MAICAS, S.; GIL, J. V.; PARDO, I.; FERER, S. Improvement of volatile composition of wines by addition of malolactic bacteria. **Food Research International**, v. 32, p. 491-496, 1999.

MELLO, L. M. R. Vitivinicultura Brasileira: Panorama 2010. Artigos Técnicos. Bento Gonçalves: **Embrapa Uva e Vinho**, 2010. Disponível em <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/>> > Acesso em 30 de Março de 2013.

MIELE, M. Análise do Cadastro Vinícola do Rio Grande do Sul para um processo inicial de caracterização do sistema agroindustrial vitivinícola gaúcho. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ECONOMIA E SOCIOLOGIA RURAL, 42., Cuiabá, 2004. **Dinâmica setoriais e desenvolvimento regional**: anais. Cuiabá: Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural, 2004. p. 1-14.

OIV – Organisation Internationale de La Vigne et Du Vin – Disponível em: <<http://www.oiv.int/oiv/cms/index>> Acesso em 01 de Setembro de 2013

OLIVEIRA, L. C. **Avaliação Química e Sensorial de Vinhos Tintos produzidos nas regiões do “Vale do São Francisco” e da “Serra Gaúcha”**. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2011.

ORLANDO, R. M.; CORDEIRO, D. D.; MATHIAS, A. E. B. REZENDE, K. R. GIL, E. S. **Pré-Tratamento de Amostras. Vita et Sanitas**, Trindade-GO, n. 03, p.122-139, 2009

POERNER, N. **Composição Mineral e diferenciação de vinhos-base produzidos em duas regiões do estado do Rio Grande do Sul e de vinhos espumantes provenientes de diferentes países**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

RIBEIRO, M. E. M.; MANFROI, V. Vinho e Saúde: uma visão química. **Revista Brasileira de Viticultura e Enologia**, ano 2, n. 2, p. 91-103, 2010.

RIBERAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAU-JEAN, A. & DUBOURDIEU, D. Tratado de enologia. Tomo 2. **Química del vino. Estabilización y tratamientos**. Buenos Aires: Hemisferio Sur. 2003, 655p.

RIBÉREAU-GAYON, P. et al. **Handbook of Enology**: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments. 2. ed. England: John Wiley & Sons, 2006. v. 2.

REVEL, G.; MARTIN, N.; PRIPIS-NICOLAU, L.; LONVAUD-FUNEL, A.; BERTRAND, A. Contribution to the Knowledge of Malolactic Fermentation Influence on Wine Aroma, **Journal Agricultural Food Chemistry**. 1999, 47, 4003.

ROSSI, G. **Especificidade de ativos e Capacidade Tecnológica: uma análise da relação no setor vitivinícola gaúcho**. Dissertação (Mestrado em Administração) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SANTOS, B. A. C. **Compostos voláteis e qualidade dos vinhos secos jovens varietal cabernet sauvignon produzidos em diferentes regiões do Brasil**. 2006. 176p. Tese (Ciência de Alimentos)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2006.

SANTOS, C.E.I. **Caracterização elementar do vinho gaúcho**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2008.

Silva Ferreira, A. C.; Guedes de Pinho, P.; Rodrigues, P.; Hogg, T. Kinetics of oxidativedegradation of white wines and how they are effected by selected technologicalparameters. *J. Agric.Food Chem.* 2002, 50, 5919-5924.

SOUZA, G. G. et al. A uva roxa, *Vitis vinífera* L. (Vitaceae) – seus sucos e vinhos na prevenção de doenças vasculares. **Natureza on-line**, v. 4, n. 2, p. 80-86, 2006.

SOUZA, P.P.; CARDEAL, Z.L.; AUGUSTI, R.; MORRISON, P.; MARRIOTT, P.J. Determination of volatile compounds in Brazilian distilled cachaca, a by using comprehensive two-dimensional gas chromatography and effects of production pathways. **Journal of Chromatography A**, 1216:2881-2890, 2009.

SOUZA, S. O. **Desenho e análise da cadeia produtiva dos vinhos finos da Serra Gaúcha**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2001.

TENÓRIO, J.A.B.; SILVA, I.A.A.; MONTE, D.S.; CAMARA, C.A.; RAMOS, C.S.; SILVA, T.M.S. Compostos fenólicos e atividade sequestradora de radicais livres de resíduos vinícolas da região do Vale do São Francisco. Trabalho (Produtos Naturais). 2012. Disponível em: <<http://www.abq.org.br>>. Acesso em 12 de Setembro de 2013.

TOMINAGA, T., BALTERNWECK-GUYOT, R., GACHONS, C.P., DUBOURDIEU, D. Contribution of volatile thiols to the aromas of white wines made from several *Vitis vinifera* grape varieties. **American Journal of Enology and Viticulture**, 51: 178-181, 2000.

UVIBRA – União Brasileira de Vitivinicultura. **Comercialização de vinhos e derivados elaborados no RS de 2007 a 2012– Mercado interno e externo– em litros**. Disponível: <http://www.uvibra.com.br> > Acesso em 30 de Março de 2013.

WELKE, J. E. **Uso da microextração em fase sólida e da cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente na caracterização de voláteis de vinhos gaúchos**. 2012. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2012.