



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

NARCIZA MARIA DE OLIVEIRA ARCANJO

QUALIDADE DE VINHO TINTO PRODUZIDO COM UVAS
DA CULTIVAR ISABEL (*Vitis labrusca*) PROVENIENTE DE
DUAS REGIÕES DO BRASIL (NORDESTE E SUL)

JOÃO PESSOA -PB

2015

NARCIZA MARIA DE OLIVEIRA ARCANJO

**QUALIDADE DE VINHO TINTO PRODUZIDO COM UVAS DA CULTIVAR
ISABEL (*Vitis labrusca*) PROVENIENTE DE DUAS REGIÕES DO BRASIL
(NORDESTE E SUL)**

JOÃO PESSOA -PB

2015

NARCIZA MARIA DE OLIVEIRA ARCANJO

**QUALIDADE DE VINHO TINTO PRODUZIDO COM UVAS DA CULTIVAR
ISABEL (*Vitis labrusca*) PROVENIENTE DE DUAS REGIÕES DO BRASIL
(NORDESTE E SUL)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Profª Orientadora: Profª Drª Marta Suely Madruga

JOÃO PESSOA - PB

2015

A668q Arcanjo, Narciza Maria de Oliveira.

Qualidade de vinho tinto produzido com uvas da cultivar Isabel (*Vitis labrusca*) proveniente de duas regiões do Brasil (Nordeste e Sul) / Narciza Maria de Oliveira Arcanjo.- João Pessoa, 2015.

125f. : il.

Orientadora: Marta Suely Madruga

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT

NARCIZA MARIA DE OLIVEIRA ARCANJO

**QUALIDADE DE VINHO TINTO PRODUZIDO COM UVAS DA CULTIVAR
ISABEL (*Vitis labrusca*) PROVENIENTE DE DUAS REGIÕES DO BRASIL
(NORDESTE E SUL)**

Dissertação _____ em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Marta Suely Madruga – PPGCTA/CT/UFPB
Coordenadora da Banca Examinadora

Prof.^a Dra. Tatiane Santi Gadelha
Examinador Externo

Prof.^o Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva
Examinador Interno

A Deus, pelo seu amor e fidelidade infinita
Aos meus pais, Antonio Arcanjo e Célia Arcanjo, por suas orações e amor
Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que é o princípio e fim de tudo, pelo que conquistei até agora, por ter me dado sabedoria para alcançar meus objetivos.

A Universidade Federal da Paraíba (UFPB), ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela oportunidade e incentivo à pesquisa. O corpo docente do PPGCTA por todo ensinamento adquiridos durante o curso, que levarei para minha vida profissional. Agradeço também a secretária Lindalva por toda competência e dedicação.

A Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), por todo o incentivo financeiro, por todo apoio a educação e ao desenvolvimento da ciência e tecnologia.

A Faculdade de Engenharia de Alimentos FEA/UNICAMP-Campinas-SP, na qual foi realizada as análises de compostos fenólicos e atividade antioxidante no Laboratório de Bioaromas, na pessoa da Prof^a Glaucia Pastore e Iramaia Angélica agradeço pelo auxílio e dedicação, além de todo ensinamento. Ao produtor do vinho tinto da Região Nordeste, Sr. Pedro Coutinho e sua família pela concessão das amostras, colaborando com esta pesquisa e pela amizade.

À minha orientadora, Prof^a. Marta Suely Madruga, pela orientação, pela confiança em mim depositada, pela amizade, pelo apoio constante e por proporcionar toda a estrutura necessária para o desenvolvimento da pesquisa. Que Deus ilumine sempre seu caminho e tenha a certeza que aprendi muito nesta etapa da minha vida acadêmica, e a terei sempre como um grande exemplo de profissional e de pessoa.

Ao Prof^o Flávio Luís, pelas orientações junto a Prof^a Marta, correções e principalmente pelo apoio e disponibilidade. Prof^a Maria Aparecida e a Íris Braz pelo auxílio nas análises sensorial e execução das análises estatísticas.

Aos meus pais, Célia Gonçalves de Oliveira Arcanjo e Antônio Arcanjo da Silva, que me deram a vida, me ensinaram a vivê-la com dignidade, e que me deram uma boa educação. Aos meus irmãos, Rosaline, Antonio Junior e Davi Neto por todas as horas e momentos estiveram ao meu lado. A todos os meus familiares avós, tios, primos e que acreditaram em mim e estarem sempre me motivando.

À minha amigas-irmãs Geany Targino e Rayssa Carvalho, em especial a minha companheira de laboratório Taliana Kênia, pelos momentos que vivemos juntas, pela amizade, pelas palavras de incentivo quando o desânimo chegava, os conselhos, o carinho. As minhas

amigas de hoje e sempre, Carine, Diva, Renata, Aline, Adma, Keliane e Lorena por todo apoio concedido e amizade.

Aos amigos da família LAQA – Laboratório de Análises Químicas de Alimentos, Taliana, Suellen, Ana Rita, Carol, Íris, Valquíria, Fábio, Ingrid, June, Angela, Leanderson, Samara, Érica, Deborah, Adriana pela amizade e compartilhamento de trabalhos, além dos conselhos que contribuíram para meu enriquecimento acadêmico e pessoal. Agradeço em especial a Bruno pelo auxílio na análise de compostos fenólicos, a Érica e a Kathariny pela ajuda na análise sensorial. Aos funcionários da Universidade Federal da Paraíba, obrigada pela disposição e contribuições e à Juliana de Cássia e Daniel que estiveram sempre por perto com suas presenças marcantes.

À minha turma de Mestrado e aos amigos e colegas que conquistei por onde passei, nos Laboratórios de Análises de Flavour da Universidade Federal de Sergipe, Laboratório de Bioaromas da Universidade de Campinas, Laboratório de Materiais de Combustível (Lacom) e Laboratório de Análise Sensorial, ambos da Universidade Federal da Paraíba.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para realização dessa conquista.

RESUMO

Vinho tinto de mesa produzidos por uvas *Vitis labrusca* corresponde por 80% da produção brasileira. “Isabel” é a cultivar que vem destacando-se na produção brasileira de vinho tinto de custo mais reduzido, e com elevada taxa de consumo pelas diversas classes sociais. Objetivou-se na presente pesquisa avaliar a qualidade de vinho tinto seco com uva Isabel produzido em duas regiões do Brasil: no Vale do Siriji em pequena propriedade, através da agricultura familiar no Município de São Vicente Férrer no Nordeste do Brasil (vinho denominado por IS) e na Serra Gaúcha (vinhos denominados por IsB, IsSC, IsBb), região tradicional na produção de vinho na Região Sul do Brasil. Neste contexto avaliaram-se os parâmetros físico-químicos exigidos pela legislação brasileira vigente para vinhos; quantificou-se os parâmetros químicos de compostos fenólicos, ácidos orgânicos, antocianinas, capacidade antioxidante; e caracterizou-se o perfil sensorial e de compostos voláteis dos vinhos com uva Isabel. O vinho do Nordeste (IS), produzido em pequena propriedade, apresentou apenas dois parâmetros, o teor alcoólico e o teor de açúcares redutores, que não atenderam a legislação brasileira, indicando falhas no processo de vinificação. Em geral, os vinhos produzidos na Região Sul (IsB, IsSC, IsBb) apresentaram concentrações de compostos fenólicos, flavonóides e antocianinas superiores. Estes valores resultaram em uma maior capacidade antioxidante destes vinhos em relação aos métodos ABTS e ORAC; no entanto, o vinho IS destacou-se por maior capacidade antioxidante frente ao radical DPPH possivelmente em consequência da presença do ácido trans-cinâmico, além de apresentar concentrações de resveratrol dentro da faixa dos demais vinhos analisados. Anteriormente a análise dos voláteis, realizou-se um estudo de otimização das condições de extração dos compostos voláteis em vinho tinto seco de mesa pela técnica de SPME. As melhores condições de extração foram: tempo de equilíbrio (t_{eq}) de 15 minutos; tempo de extração dos voláteis (t_{eq}) de 35 minutos; temperatura de extração dos voláteis (T) de 30 °C. Cinquenta e oito compostos voláteis foram identificados no perfil de voláteis dos vinhos tintos, com destaques para os ésteres (40 %), seguido pelos terpenos (20%), álcoois (17 %), aldeídos e cetonas (10 %), aminas (3 %) e apenas 8 % foram incluídos em outras classes de compostos. Os vinhos tintos de uva Isabel foram caracterizados sensorialmente por 14 descritores, observando-se que os aromas descritores pungente, quente e acidez volátil, obtiveram as maiores notas no vinho proveniente do Nordeste do Brasil e foram importantes para diferenciá-la das amostras produzidas no Sul do Brasil ($p < 0,05$). A análise multivariada

PCA corroborou para esta interpretação de discriminação entre as amostras, observando-se que os descritores frutados foram os que contribuíram mais fortemente para o perfil de aroma dos vinhos analisados. Em conclusão, pode-se afirmar que os resultados encontrados demonstram o potencial do vinho produzido na Região Nordeste, fazendo-se necessário que melhorias no seu processo produtivo sejam introduzidas.

Palavras-Chaves: Enologia, regiões brasileiras, características físico-químicas, aroma, bebida alcóolica fermentada.

ABSTRACT

Red wine made from *Vitis labrusca* accounts for 80% of Brazilian production. 'Isabel' is the name of the grape culture which has been attracting more and more attention in the Brazilian production of low-cost red table wine, which in turn has been widely consumed by various social classes. The aim of the present research was to evaluate the quality of dry red wine made from Isabel grapes, produced in two different regions of Brazil: one from the *Siriji* Valley, in a small, family-owned farm, in the town of *São Vincente Férrer*, in Northeastern Brazil (whose wine will be referred to as 'IS'), and the other from the *Serra Gaúcha*, a region known for its wine production, located in Southern Brazil (whose wine will be referred to as IsB, IsSC and IsBb). In this context, the present study analyzed the physicochemical parameters required by the existing Brazilian legislation on wine, quantified the chemical parameters of phenolic compounds, organic acids, anthocyanins, and antioxidant capacity, and characterized the sensory profile and volatile compounds of wine made from Isabel grapes. The Northeastern wine (IS) produced in a small estate, presented only two parameters which were not in accordance with Brazilian legislation: alcoholic strength and level of reducing sugars, which indicates that there were some flaws in the vinification process. In general, the Southern wine samples (IsB, IsSC, IsBb) showed greater concentrations of phenolic compounds, flavonoids and superior anthocyanins. These values lead to a greater antioxidant capacity of Southern wine samples in relation to ABTS and ORAC methods. However, IS wine stood out for its greater antioxidant capacity in relation to the DDPH radical, possibly due to the presence of trans-Cinnamic acid; it also presented resveratrol concentrations which were in the same range as those of other wine samples. Before analysis of volatiles, a study was carried out on the optimization of volatile compound extraction in dry red table wine using SPME technique. The best conditions for extraction were: equilibrium time (teq) of 15 minutes; volatile extraction time of (teq) of 35 minutes; volatile extraction temperature (T) of 30 °C. Fifty-eight volatile compounds were identified in the volatile profile of the red wine samples; of these, the ones which stood out were esters (40%); followed by terpenes (20%), alcohols (17%), aldehydes and ketones (10%) and amines (3%). The remaining compound classes only accounted for 8%. The red wine samples made from Isabel grapes were sensorily characterized by 14 descriptors. It was noticed that aroma descriptors such as pungent, hot and volatile acidity were at their highest in the Northeastern wine samples, which was important, since it helped to differentiate these IS

samples from the ones from Southern Brazil ($p < 0.05$). PCA analysis confirmed this differentiation between samples. It was noticed that the fruity descriptors were the ones which contributed the most to the aromatic profile of the samples analyzed. Therefore, one can conclude that the results obtained show the potential of wine production in Northeastern Brazil, making it necessary to improve the production process in this region.

Keywords: Oenology, Brazilian regions, physicochemical characteristics, aroma,

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Levantamento de dados da literatura dos parâmetros de extração de compostos voláteis em vinho tinto de mesa de uva Isabel pela técnica de SPME.....	43
Quadro 2	Programação analítica por cromatografia gasosa testadas na análise de compostos voláteis em vinho tinto de mesa de uva Isabel pela técnica de SPME	44
Quadro 3	Variáveis e níveis empregados no planejamento fatorial para a otimização das condições de extração dos de compostos voláteis em vinho tinto de mesa de uva Isabel pela técnica de SPME.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Limites fixados pelo MAPA para a composição de vinho de mesa.....	25
Tabela 2	Caracterização das amostras de vinho tinto analisados, origem de produção e preço por garrafa.....	34

ARTIGO 1

Tabela 1	Caracterização das amostras de vinho tinto analisados, origem de produção e preço por garrafa.....	63
Tabela 2	Caracterização físico-química e química de vinhos tintos produzidos com uva Isabel (parâmetros exigidos pela Legislação Brasileira).....	68
Tabela 3	Quantificação de compostos fenólicos, flavonóides, antocianinas e atividade antioxidante (por métodos espectrofotométricos e cromatográficos) em vinhos tintos produzido a partir da cultivar Isabel.....	70
Tabela 4	Parâmetros colorimétricos CIELAB em vinhos tintos produzido a partir da cultivar Isabel.....	74

ARTIGO 2

Tabela 1	Variáveis e níveis reais e codificados empregados no planejamento de delineamento composto central rotacional (DCCR) para a otimização das condições de extração	85
Tabela 2	Matriz do planejamento - Delineamento Central do Composto Rotacional (DCCR), com níveis reais e codificados, incluindo as variáveis resposta.....	88
Tabela 3	Valores experimentais e do modelo para a variável resposta acetato de isoamila	91
Tabela 4	Compostos Voláteis identificados na análise de vinho tinto produzido pela cultivar Isabel	92

ARTIGO 3

Tabela 1	Caracterização das amostras de vinho tinto analisados, origem de produção e preço por garrafa.....	100
Tabela 2	Compostos voláteis secundários (mg/L)de vinhos tintos produzidos a partir da cultivar Isabel.....	104
Tabela 3	Compostos voláteis de vinhos tintos produzidos a partir da cultivar Isabel.	107
Tabela 4	Médias da equipe sensorial com relação ao atributo aroma que caracteriza os vinhos com uva Isabel	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação das diferentes classes de compostos fenólicos.....	26
Figura 2	Esquema ilustrativo dos componentes de formação do aroma do vinho.....	29
Figura 3	Esquema das etapas de microextração em fase sólida (SPME).....	32

ARTIGO 2

Figura 1	Estimativa dos efeitos lineares e quadráticos das variáveis independentes: tempo de equilíbrio (t_{eq}), tempo de extração (t_{ex}) e temperatura de extração (T) sobre as variáveis resposta número total de picos (NP), área total dos picos (AT) e área do composto Acetato de isoamila (AI).....	89
Figura 2	Influência da variável resposta (Acetato de Isoamila), com a temperatura (30 °C) fixada no ponto central	90

ARTIGO 3

Figura 1	Classes de compostos identificadas nos vinhos com uva Isabel	105
Figura 2	Perfil Sensorial quanto ao atributo Aroma de vinhos tintos com uva Isabel	114
Figura 3	Projeção do perfil de compostos voláteis por classes químicas e amostras de vinhos tintos produzidos com uvas Isabel nas duas primeiras Componentes Principais (a) e Projeção dos descritores de aroma e amostras de vinhos tintos produzidos com uvas Isabel nas duas primeiras Componentes Principais (b).....	118

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO DE LITERATURA	20
	2.1 VITIVINICULTURA NO BRASIL	20
	2.2 IMPORTÂNCIA DOS ASPECTOS FÍSICO - QUÍMICOS PARA A QUALIDADE DE VINHOS TINTOS.....	22
	2.3 COMPOSTOS FENÓLICOS EM VINHOS TINTOS	25
	2.4 COMPOSTOS VOLÁTEIS EM VINHOS TINTOS.....	28
	2.5 ANÁLISE SENSORIAL EM VINHOS TINTOS.....	32
3	MATERIAL E MÉTODOS	34
	3.1 MATERIAIS	34
	3.2 MÉTODOS	35
	3.2.1 Determinação dos parâmetros físico - químicos exigidos pela Legislação em vigor (JusBrasil, 2014)	35
	3.2.2 Avaliação da cor	35
	3.2.3 Determinação de fenólicos totais e flavonoides totais	35
	3.2.4 Identificação e Quantificação cromatográfica de compostos fenólicos	36
	3.2.5 Antocianinas Monoméricas	37
	3.2.6 Atividade Antioxidante	38
	3.2.7 Ácidos Orgânicos	40
	3.2.8 Álcoois Superiores, aldeído acético e acetato de etila	41
	3.2.9 Análises dos Compostos Voláteis por CG-MS	42
	3.2.10 Análise Sensorial	47
	3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	49
	REFERÊNCIAS	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
	ARTIGO 1.....	59
	ARTIGO 2.....	80
	ARTIGO 3.....	97
5	CONCLUSÃO	123
	ANEXOS.....	124
	APÊNDICES.....	131

1 INTRODUÇÃO

O vinho é considerado uma bebida complexa, devido aos aspectos qualitativos e quantitativos, pela influência do ambiente, da tecnologia de produção empregada e pela versatilidade da matéria-prima na elaboração (RIZZON; MIELE, 2006).

A vinicultura brasileira emprega diversas variedades de uva na sua produção sendo, portanto, caracterizada, principalmente, pela sua diversidade. De acordo com a legislação brasileira vigente uvas das variedades *Vitis vinífera* são utilizadas para elaboração de “vinho de mesa de viníferas”; enquanto que uvas da variedade americanas (*Vitis labrusca* ou *Vitis bourquina*) e/ou híbridas são utilizadas para elaboração do “vinho de mesa de americanas” ou também denominado de vinho comum (JUSBASIL, 2014).

'Isabel' é uma cultivar de uva tinta, da variedade *Vitis labrusca*, muito rústica e altamente fértil, proporcionando colheitas abundantes com poucas intervenções de manejo (ASSIS et al., 2005). Sua expansão no Brasil deu-se devido à sua fácil adaptação à variação das condições climáticas, à sua elevada produtividade (ROMBALDI et al., 2004).

Os vinhos de uvas americanas e/ou híbridas destacam-se dentre os vinhos de mesa produzidos no Brasil, sendo a cultivar Isabel a principal uva desta variedade (BIASOTO et al., 2014). Exemplificando, cita-se que o estado do Rio Grande do Sul, que detêm mais de 90% da produção brasileira de vinhos, produziu, no ano de 2013 em torno de 246,30 milhões de litros de vinho de mesa. Deste total, 197,90 milhões de litros eram de vinhos de mesa de americanas (80,3%) e os 19,7% restantes (48,40 milhões de litros) eram de vinhos de uvas viníferas, de acordo com dados da União Brasileira de Vitivinicultura (UVIBRA) e do Instituto Brasileiro do Vinho (IBRAVIN), em 2013.

O vinho elaborado a partir da variedade Isabel possui sabor doce, com aroma frutado, em contraste possui invariavelmente qualidade e preços inferiores àqueles elaborados a partir de espécies de uvas viníferas, sendo, portanto amplamente difundido e apreciado nas diversas classes sociais (ROMBALDI et al., 2004; RIZZON; MIELE; MENEGUZZO, 2000).

Em revisão realizada na literatura científica, constatou-se que poucos estudos foram publicados sobre a qualidade físico-química, capacidade antioxidante, perfil de compostos voláteis e sensorial de vinhos tintos produzidos com uva Isabel. Dentre os estudos encontrados cita-se: Rizzon, Miele e Meneguzzo (2000) que avaliaram a uva Isabel para a elaboração de vinho tinto; Rizzon e Miele (2006) que verificaram o efeito da safra na composição do mosto e do vinho uva Isabel; Biasoto et al. (2014) e Biasoto et al. (2010) que exploraram a qualidade

sensorial, preferência do consumidor, bem como a caracterização físico-química de vinhos provenientes de *Vitis labrusca* e suas uvas híbridas, incluindo a cultivar Isabel. Apenas Nixford e Hermosín-Gutiérrez (2010) avaliaram o perfil de antocianinas e a atividade antioxidante em vinhos Isabel. Enfatiza-se que todos estes artigos publicados envolveram estudos com uva e vinhos produzidos na Região Sul e Sudeste do Brasil.

No Nordeste do Brasil, o Vale do São Francisco destaca-se como região produtora de uva de mesa e de vinho de mesa de viníferas. Na Região do Vale do Siriji, situado na Zona da Mata Norte de Pernambuco, mais precisamente no município de São Vicente Férrer, vem crescendo o cultivo de uva Isabel, alcançando uma média anual de 15 mil toneladas em duas safras por ano do cultivar (DAMBRÓS et.al. 2012).

Segundo Lima et al. (2011), no Brasil a vinicultura é caracterizada por pequenas propriedades, trabalho familiar, e produção de vinhos comuns. Assim, o Município de São Vicente Férrer pode ser considerado uma região de pequena propriedade rural, na qual a produção de uva apresenta potencial de expansão que poderá ser direcionada para a produção de vinho tinto de mesa, agregando valor a economia local, uma vez que a produção da cultivar Isabel consolida-se dia a dia nesta região.

Considerando que alguns produtores de uva Isabel do Município de São Vicente Férrer já produzem artesanalmente vinho de mesa de uva Isabel, o objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade de vinho tinto de uva Isabel produzido em duas regiões do Brasil: no Vale do Siriji em pequena propriedade, através da agricultura familiar (Município de São Vicente Férrer/Nordeste do Brasil) e na Serra Gaúcha, região tradicional na produção de vinho (Sul do Brasil). Neste contexto avaliaram-se os parâmetros físico-químicos exigidos pela legislação brasileira vigente para vinhos; quantificou-se os parâmetros químicos de compostos fenólicos, ácidos orgânicos, antocianinas, capacidade antioxidante; e caracterizou-se o perfil sensorial e de compostos voláteis dos vinhos com uva Isabel.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 VITIVINICULTURA NO BRASIL

A produção de uvas no Brasil é marcada por sua diversidade e complexidade, porém em função da heterogeneidade ambiental está concentrada em regiões distintas, a atividade ocupa uma área de aproximadamente 83.700 hectares. (CAMARGO; TONIETTO; HOFFMAN, 2011; SANTANA et al., 2008). De acordo com dados estatísticos do IBGE (2010) a produção de uvas no território nacional alcançou uma ordem de 1,2 milhões de toneladas, com destaque para a Região Sul, que é a maior produtora (906.986 toneladas), seguida pela Região Nordeste, com uma produção de 254.093 toneladas.

No país existem diversas vitiviniculturas cada uma com sua realidade climática, fundiária, tecnológica e mercadológica. Estas viniculturas estão divididas em pólos: pólos com característica de regiões temperadas, ou seja, aqueles que possui um período de repouso invernal definido; pólos em áreas subtropicais onde geralmente a videira é cultivada com dois ciclos por ano, e estes são determinados em função de um período de temperaturas mais baixas no qual há risco de geadas; e pólos de viticultura tropical onde é possível a realização de podas sucessivas, com dois e meio a três ciclos vegetativos por ano (SCARPARE et al., 2013).

No Nordeste destaca-se a Região do Vale do São Francisco, situada no trópico semiárido brasileiro, trata-se da principal região vitícola tropical do Brasil. Segundo dados da Valexport, cerca de 8.000 hectares de vinhedos estão distribuídos nos Estados de Pernambuco e Bahia, sendo que destes, 10% encontram-se em fase de formação, 42% em produção crescente, 41% em plena produção e 7% em produção decrescente. A produção total da região situa-se em torno de 170 mil toneladas/ano. A estrutura produtiva da região compõe-se de pequenos produtores vinculados aos projetos de colonização e associados em cooperativas, e de médios e grandes produtores que atuam em escala empresarial. Com a utilização de manejo adequado da planta através da poda, uso de fitorreguladores para quebra de dormência das gemas e irrigação, a época de colheita pode ser programada para qualquer dia do ano (EMBRAPA, 2010).

A Região Nordeste ainda conta com uma pequena parcela na produção de uvas do Vale do Siriji situado nos estados de Pernambuco e Paraíba, onde há um crescimento na produção em municípios da Zona da Mata Norte e no Agreste. É o que se pode constatar no município de São Vicente Férrer, este município possui 90% da área plantada com videira na região, os

produtores alcançam uma produção de 15 mil toneladas em duas safras (TAVARES; LIMA, 2009).

Na Região do Vale do Siriji, situado na Zona da Mata Norte de Pernambuco, predomina o cultivo da variedade ‘Isabel’, onde a uva Isabel é da espécie *Vitis labrusca*, originária do Sul dos Estados Unidos e de onde foi difundida para outras regiões, foi introduzida no Rio Grande do Sul entre 1839 e 1842 por Thomas Maister (ROMBALDI et al., 2004)

As uvas americanas e híbridas representam mais de 80% do volume de uvas processadas no Brasil, com aproximadamente 400 mil toneladas/ano, sendo a cultivar Isabel representante de cerca de 50% desse volume, constituindo-se na matéria-prima básica para a elaboração de vinho de mesa (NIXFORD; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2010).

A espécie também é denominada “uva rustica” ou “uva comum”, “Isabella”, Brasileira, “Nacional”, sendo uma uva híbrida natural de *V. Labrusca* x *V. vinífera*, a sua expansão de cultivo deu-se principalmente devido a sua fácil adaptação à variabilidade das condições edafoclimáticas, à elevada produtividade, à longevidade e à relativa rusticidade. As videiras dessa cultivar apresentam cachos de tamanho médio, bagas arredondadas, de cor preta, recobertas de pruína, polpa sucosa e doce (ROMBALDI et al., 2004; NIXFORD; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2010; SOARES et al., 2008).

Segundo dados da União Brasileira de Vitivinicultura (UVIBRA) e do Instituto Brasileiro do Vinho (IBRAVIN), em 2013 a produção de vinho de mesa americanas foi de aproximadamente, 197,90 milhões de litros representando um percentual de 85%. Assim, os vinhos de uvas americanas e/ou híbridas representam uma enorme proporção do vinho de mesa produzido no Brasil.

O vinho produzido pela cultivar Isabel apresenta aroma e gosto foxados típicos, identificado como aroma e gosto de uva ou framboesa. O hábito de consumir esse vinho bem como as informações pertinentes a ele acerca do benefício dos taninos e pigmentos faz com que esse vinho seja um dos mais comercializados no país (ROMBALDI et al., 2004; RIZZON; MIELE; MENEGUZZO, 2000).

Os estados do Rio Grande do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Minas Gerais detém a produção de vinhos de mesa no Brasil (MELLO, 2003). Dados na literatura ainda não relataram a produção desses vinhos no Vale do São Francisco, situado nos estados de Pernambuco e Bahia. Segundo Tavares e Lima (2009) existe a possibilidade de produção e expansão através da pequena propriedade rural, a elaboração de vinhos de mesa com a variedade Isabel no Vale do Siriji, situado no estado Pernambuco, uma vez que sua produção

ainda é pequena quando comparada à produção de vinhos do Brasil. Salientando que a preferência da maioria dos consumidores de vinho brasileiro é voltada para o vinho comum, assim, necessita-se aprimoramento tecnológico para se garantir um vinho de qualidade com o objetivo de conquistar espaço e competitividade no mercado.

2.2 IMPORTÂNCIAS DOS ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS PARA A QUALIDADE DE VINHOS TINTOS

O entendimento da natureza química de uvas e vinhos obtida nas últimas décadas está contribuindo para conduzir as práticas vitivinícolas na produção de vinhos mais consistentes e de melhor qualidade (JACKSON, 2008). A qualidade do sabor, do aroma, da consistência e da aparência do vinho depende, em parte, dos seus constituintes químicos, da interação entre eles e de suas quantidades (OLIVEIRA; SOUZA; MAMEDE, 2011).

As principais substâncias que constituem o vinho são: açúcares, álcoois, ácidos orgânicos, sais de ácidos minerais e orgânicos, compostos fenólicos, pigmentos, substâncias nitrogenadas, pectinas, gomas e mucilagens, compostos voláteis e aromáticos (ésteres, aldeídos e cetonas), vitaminas, sais e anidrido sulfuroso (SOUZA et al., 2006; ALI et al., 2010).

No vinho o teor de açúcar da uva pode variar entre 15 e 30% em razão de alguns fatores como variedade da uva, estágio de maturação e clima. Os açúcares da uva são quase formados excepcionalmente de *D*-glicose e *D*-frutose em quantidades sensivelmente iguais no momento da maturação completa. A uva contém também traços de sacarose, os quais desaparecem na fermentação (MORAES; LOCATELLI, 2010). Em estudos realizados em vinhos tintos de mesa comum o teor de açúcares ao ser dosado no final da fermentação permaneceu em 3,0 g.L⁻¹ (RIZZON; MIELE, 2004; RIZZON, MIELE, MENEGUZZO, 2000).

O álcool etílico assim como a água e o glicerol são os componentes mais importantes no vinho. O álcool etílico e o glicerol em proporção de 5 a 10 g.L⁻¹ são originados na fermentação alcoólica. Além, do álcool etílico e do glicerol, o butilenoglicol, e o inositol, que possuem propriedades vitamínicas, o metanol, que é um composto tóxico, está normalmente presente no vinho (ALI et al., 2010).

Os principais ácidos orgânicos encontrados são *D*-tartárico, *L*-málico e *L*-cítrico, estes são sintetizados da uva, e succínico, láctico e acético, provenientes da fermentação, estes ácidos juntamente com outros formam a acidez fixa no vinho. O ácido acético contribui para a acidez volátil do vinho (LIMA et al. 2010).

Os principais constituintes de sais do 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+} (VOGT, 1986). A composição mineral do vinho se origina, basicamente, da parte sólida da uva, embora as operações tecnológicas de vinificação, estabilização, conservação e envelhecimento podem causar modificações acentuadas (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006; RIZZON; MIELE, 2004; MANFROI et al., 2006).

A quantidade de extrato seco faz referência ao peso do resíduo resultante da dissipação de compostos voláteis. Esse resíduo é composto de carboidratos, glicerinas, ácidos não-voláteis, compostos nitrogenados, taninos, álcoois superiores e minerais. Está ligado à maturação da uva, ao processo de vinificação e aos componentes responsáveis pelo corpo do vinho (JACKSON, 2008; CASTILHOS; DEL BIANCHI, 2012).

As substâncias nitrogenadas apresentam menor influência no gosto do vinho, no entanto são meios nutritivos indispensáveis às leveduras e bactérias. Entre os compostos nitrogenados se destacam as proteínas, os polipeptídeos e os aminoácidos (MORAES; LOCATELLI, 2010).

Os ésteres, quando presentes em quantidades elevadas no vinho, fazem com que este fique com uma característica deteriorada ou acidificada, mas em baixas concentrações são considerados constituintes favoráveis ao aroma (MORAES; LOCATELLI, 2010).

O teor de aldeídos indica o grau de aeração ao qual o vinho foi submetido. 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. (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006).

O anidrido sulfuroso é um componente requerido para a elaboração de um vinho, pois contribui para inibição de microrganismos indesejáveis. O limite de uso do anidro sulforoso é estabelecido pela legislação brasileira é de até 350 mg. L^{-1} como SO_2 total (BRASIL, 1988).

O conhecimento do pH é de suma importância, constituindo um importante dado para avaliar a resistência contra infecção bacteriana, tendência a aumentar a porcentagem de SO_2 presente na forma livre (MORAES; LOCATELLI, 2010).

A legislação estabelece Padrões de Identidade e Qualidade de Vinho descrito pela Portaria N° 229, de 25 de outubro de 1988 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, que são critérios referentes aos limites máximos e mínimos verificados através de análises físico-químicas para teor alcoólico, teores de açúcar, acidez total, volátil e cinzas, entre outros (BRASIL, 1988). A composição de vinhos de mesa também deverá estar

enquadrada em certos limites fixados pela Legislação Brasileira vigente, os quais são apresentados na Tabela 1 (BRASIL, 1988; BRASIL, 2004 E JUS BRASIL, 2014).

Os parâmetros físico-químicos dos vinhos permitem avaliar o controle na elaboração, que podem ser relacionados aos principais fatores tecnológicos empregados durante a sua produção. Além disto, em termos legais, têm o objetivo de enquadrá-los nos Padrões de Identidade e Qualidade (PIQ's) (ANDRADE et al., 2008). Castilhos e Del Bianchi (2012) em sua pesquisa avaliaram vinhos tintos de mesas e todos os vinhos apresentaram perfil físico-químico de acordo com os parâmetros preconizados pela legislação brasileira, sendo importante para a avaliação da qualidade do vinho.

Tabela 1: Limites fixados pelo MAPA para a composição de vinho de mesa

Parâmetros	Limite Máximo	Limite Mínimo
Álcool etílico (em ° GL a 20 °C)	14	9,0
Acidez Total (em meq.L ⁻¹)	130,0	55,0
Acidez volátil (corrigida em meq.L ⁻¹)	20	-
Sulfatos Totais (em sulfato de potássio em g.L ⁻¹)	1,0	-
Anidrido sulforoso total (em g.L ⁻¹)	0,35	-
Cloretos Totais (em g.L ⁻¹)	0,2	-
Açúcares redutores (em g.L ⁻¹)	4,0	-
<u>Cinzas (g.L⁻¹) para:</u>		
<i>Vinhos comuns</i>		
Tintos	-	1,5
Finos e especiais tintos	-	1,5
<u>Relação álcool em peso-extrato seco reduzido:</u>		
<i>Vinhos comuns</i>		
Tinto	4,8	-
Finos e especiais tintos	5,2	-
Álcool metílico (em g.L ⁻¹)	0,35	

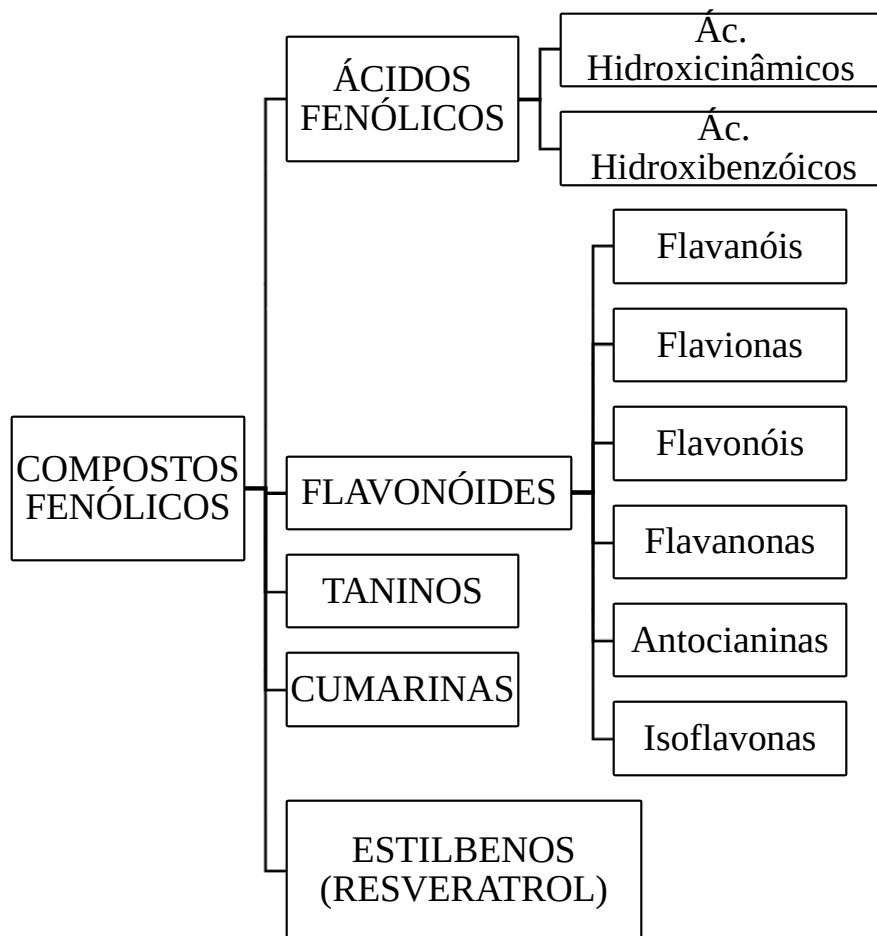
Fonte: Brasil, 1988; Brasil, 2004 e Jus Brasil, 2014.

2.3 COMPOSTOS FENÓLICOS EM VINHOS TINTOS

Quimicamente, os fenólicos são denominados como substâncias que possuem anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, compreendendo seus grupos funcionais. São multifuncionais, por possuir estrutura variável (LEE et al., 2005). Existem cerca de cinco mil fenóis, dentre eles, destacam-se os flavonóides, ácidos fenólicos, fenóis simples, cumarinas, taninos, ligninas e tocoferóis (ANGELO; JORGE, 2007).

As moléculas destes compostos podem ser simples e/ ou complexas que apresentam elevado grau de polimerização e de acordo com a sua estrutura carbonada específica podem ser divididas em diferentes classes (Figura 1) (FERREIRA, ABREU, 2007).

Figura 1: Representação das diferentes classes de compostos fenólicos.



Em vinhos os compostos fenólicos são um dos parâmetros de qualidade mais importantes, devido influenciar diretamente sobre suas características sensoriais, como a cor, sabor, amargor e adstringência (GARRIDO; BORGES, 2011). A relação entre a qualidade de um vinho em particular e a sua composição fenólica é o foco das pesquisas atuais (MENG et al., 2012).

Em recentes estudos os compostos fenólicos em vinhos tintos estão sendo apontados como marcadores químicos para confirmar a autenticidade de cada cultivar e origem geográfica de vinhos. As antocianinas, por exemplo, têm sido utilizadas para a classificação e diferenciação de vinhos monovariais (DE VILLIERS et al., 2004, KENNEDY, 2008; MONAGAS et al., 2003 e MENG, 2012).

Os compostos fenólicos no vinho originam-se a partir de fontes microbianas e do carvalho, mas a maior parte são derivados da uva (MENG, 2012; KENNEDY, 2008). Nas bagas

das uvas eles encontram-se principalmente na pele e sementes, os quais são transferidos ao vinho pelo processo de maceração. Seu conteúdo nas bagas da uva é dependente do tipo da variedade de videira e os fatores climáticos e geográficos, além das práticas culturais, e fase de maturação, são fatores que influenciam na composição das uvas (CYNKAR et al., 2009, ELÍAS et al., 2010, MONTEALEGRE et al., 2006 e PUERTOLAS et al., 2010).

Os flavonóides, responsáveis pelo sabor e adstringência de vinhos, sendo sintetizados a partir da combinação da via química e policétida. A polimerização de unidades de poli-hidroxi-3 flavan-ol, (+) - catequina e (-) epicatequina, e seus ésteres galato produz oligômeros e polímeros chamados proantocianidinas (muitas vezes referida como procianidinas) (ALI, et al, 2010; ABE et al., 2007).

Os ácidos fenólicos desempenham importante papel nas características sensoriais dos vinhos, eles são derivados dos ácidos benzóico e cinâmico. Os ácidos hidroxicinâmicos e seus ésteres tartárico estão envolvidos nas reações de escurecimento do mosto e do vinho e são precursores de fenóis voláteis (GRIZ et al., 2013).

Além das propriedades tecnológicas e sensoriais dos vinhos, nos últimos anos, um número cada vez maior de estudos tem demonstrado a sua ação benéfica à saúde, principalmente em razão das propriedades antioxidantes, bactericidas e vitamínicas, auxiliando na prevenção de doenças cardiovasculares, carcinogênicas (MORAES; CATELL, 2012; NIXFORD; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2010).

Os compostos fenólicos agem como antioxidantes através da sua habilidade em doar hidrogênio ou elétrons, como também por causa de seus radicais intermediários estáveis, que impedem a oxidação de vários componentes do alimento, particularmente de ácidos graxos e de óleos (SOARES et al., 2008).

As antocianinas, desempenham um importante papel na cor de vinhos tintos, conferindo tonalidades que variam de laranja para púrpura, devido à presença 3-acetil e monoglucosides, *p*- derivados coumaroil e cafeoil de delphinidina, cianidina, petunidina, peonidina e malvidina (MARQUEZ et al., 2012). No estudo de Rivero-Pérez et al. (2008) as antocianinas parecem ser um dos mais importantes componentes responsáveis pela capacidade antioxidante do vinho tinto, já que exerceram elevada capacidade sequestraste de radicais hidroxil e superóxido (38,6% de inibição do radical livre).

Outro grupo que exerce forte influência na capacidade antioxidante dos vinhos é estilbenos, entre eles o resveratrol que é sintetizado a partir de fenilalanina e pode existir em duas formas isoméricas (ALI et al., 2010). Nos vinhos, foram detectadas duas formas

isoméricas, devido à isomerização fotoquímica de *trans* -forma em *cis* -forma durante vinificação. Tem sido amplamente estudado pela sua atuação na saúde humana, estudos recentes têm demonstrado a habilidade cardioprotetora do resveratrol (*trans* 3,5,4' - triidroxiestilbeno), uma fitoalexina fenólica e antioxidante presente no vinho tinto (VITRAC et al., 2005; LUCENA et al., 2010).

Além das antocianinas e do resveratrol, Sagratini et al., 2012 relataram que os flavonóides (catequina e epicatequina) e ácidos fenólicos (ácido gálico, ácido ferúlico, *p* - cumárico e ácido caféico), produzem benefícios importantes de saúde relacionados com a sua atividade anti-inflamatória, antialérgica e antioxidante.

Nixford e Hermosín-Gutiérrez (2010) verificaram em seu estudo que de flavonóides é relativamente baixo, mas o conteúdo em derivados de ácidos hidroxicinâmicos é elevado em vinhos tintos Isabel. Os vinhos tintos Isabel mostraram capacidade antioxidante média-baixa quando comparada com vinhos tintos de *V. vinífera*.

Além das propriedades biológicas dos compostos fenólicos, propriedades tecnológicas também são amplamente estudadas no vinho. Estudos ainda são escassos no que diz respeito à presença destes compostos em vinhos brasileiros produzidos a partir da cultivar Isabel (NIXFORD; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2010).

2.4 COMPOSTOS VOLÁTEIS EM VINHOS TINTOS

O aroma consiste no atributo sensorial que mais influência na qualidade do vinho, a partir dele pode-se levar a induzir sensações de sabor e compostos de impacto podem também auxiliar e orientar a elaboração de vinhos com maior qualidade. Centenas de compostos aromáticos já foram identificados em vinhos, do ponto de vista químico, o estudo da composição do aroma do vinho é complexo, devida as diferenças classes (álcoois, terpenos, aldeídos, cetonas), concentrações (mg.L^{-1} a alguns ng.L^{-1}) e reatividade de seus constituintes, e sua sensibilidade ao calor (geralmente termo lábeis) (OLIVEIRA; SOUZA; MAMEDE, 2011; WELKE et al., 2012; ZHANG et al., 2011).

Os compostos aromáticos dos vinhos são originados diretamente a partir das uvas, do processo de fermentação alcoólica, malolática e do processo pós fermentativo, ou seja do envelhecimento, onde o *bouquet* final do vinho pode ser influenciado pelas práticas enológicas que inclui desde a produção da uva, das características do solo e do clima, variedade da uva,

estirpe de levedura utilizada, a maceração, tratamentos enzimáticos, entre outros (WELKE et al., 2013).

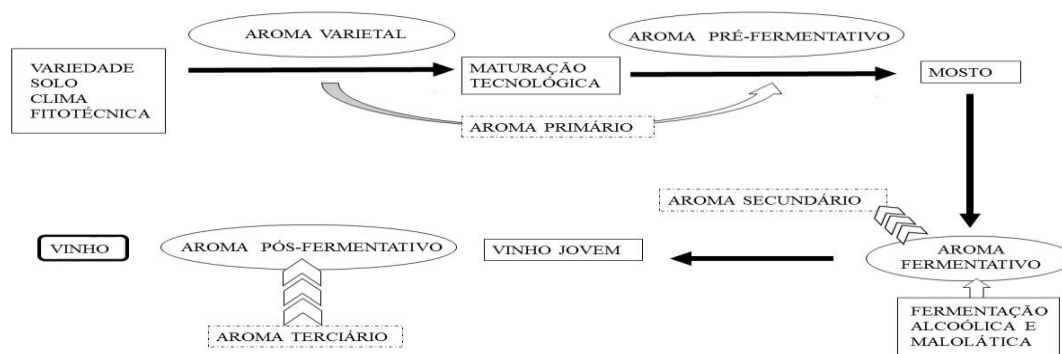
Compostos voláteis de uva são o principal contribuinte para o aroma fresco e frutado dos vinhos, eles estão presentes principalmente na casca das uvas. Ao iniciar o processamento da uva, intervêm os fenômenos ligados à tecnologia de vinificação (extração, maceração, hidrólise, oxidação, etc.), como também variedade, grau de maturação da uva (SÁNCHEZ-PALOMO et al., 2005; GARCÍA-CARPINTERO et al., 2011).

Na etapa de fermentação ocorre a transformação do mosto em vinho, este processo é decorrente da fermentação alcoólica, onde ocorre a produção de etanol e de compostos secundários, pelas leveduras, a partir do açúcar presente no mosto. Por outro lado, a fermentação malolática é caracterizada pela transformação do ácido málico em ácido láctico, por ação de bactérias lácticas. Em geral, os vinhos alcançam maior complexidade aromática e suavidade gustativa por meio da fermentação malolática (WELKE et al., 2012).

Para o aroma pós-fermentativo os compostos que contribuem para a formação do aroma nesta etapa são principalmente álcoois, como etanol (mais representativo), álcoois superiores incluem compostos alifáticos e aromáticos, podem apresentar efeitos tanto positivos quanto negativos ao aroma do vinho (KING; DUNN; HEYMANN, 2013).

De modo geral, de acordo com Peynaud e Blouin (1997) eles atribuíram uma designação para classificar os tipos de aromas em vinhos, o aroma varietal e pré-fermentativo constitui o aroma primário, o aroma fermentativo é também o aroma secundário e o aroma pós-fermentativo por aroma terciário (Figura 2).

Figura 2: Esquema ilustrativo dos componentes de formação do aroma do vinho. Adaptado por Araújo (2004).



Os álcoois no vinho podem originar-se a partir da síntese de produtos secundários do metabolismo da levedura através de dois mecanismos: através da via anaeróbica a partir da glicose ou pela via catabólica dos seus aminoácidos correspondentes (FARIÑA et al, 2014; WELDEGERGIS et al., 2011). Os álcoois 1-propanol, 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol são característicos de vinhos, estão entre os álcoois superiores quantitativamente mais importantes desta bebida (JACKSON, 2008).

Os ésteres são a classe de voláteis mais abundante no vinho, produzidos durante a fermentação e também por meio de reações de esterificação que ocorre durante o envelhecimento do vinho. Concentrações menores de ácidos carboxílicos e álcoois produzidos durante a fermentação pode levar à produção de ésteres, capazes de contribuir para o aroma do vinho (WELDEGERGIS et al., 2011). Esta classe de compostos é oriunda da reação da acetil-CoA com álcoois superiores que são formados a partir da degradação de aminoácidos ou de hidratos de carbono (JIANG et al., 2013).

Os compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) são representados principalmente pelo o ácido pirúvico, α -cetolático, α -cetobutírico, α -cetoisovalérico, α -cetoisocapróico, α -ceto- β metil-valérico e cetohidróxibutírico. O acetaldeído é o aldeído de maior quantidade no vinho, lembre o aroma de “tinta”. A 2,3-butanodiona (diacetila) é uma cetona que dependo da sua concentração no vinho pode ou não ser desejável (WELKE et al.,2012).

Aldeídos e cetonas são considerados compostos que podem resultar da oxidação direta dos seus correspondentes álcoois e ácidos gordos, respectivamente, ou também resultam da degradação de aminoácidos e açúcares (WELDEGERGIS et al, 2012; ROBINSON et al., 2014). A incidência desses compostos no vinho é comum, podendo influenciar significativamente na sua qualidade, pois a presença de alta concentração na bebida pode ser um indicador de deterioração, provocada por superaquecimento, ou ser um indicador de contaminação. Ao ingerir a bebida a presença destes compostos pode estar relacionada com sintomas como náusea, vômito, inquietação, suor, confusão, queda na pressão e dores de cabeça (AZEVEDO et al, 2007).

Numerosos estudos têm mostrado que os compostos terpenóides formam o eixo para a expressão sensorial do bouquet vinho, eles pertencem aos constituintes vegetais secundárias, em que a biossíntese começa com a acetil-coenzima A (CoA) (TAO; WANG; ZHANG, 2008). Alguns compostos terpênicos incluindo linalool, terpineol, nerol e hotrienol são importantes para o aroma do vinho. Estes compostos conferem o aroma da flor, rosa, gerânio e floral com uma ligeira nota amadeirada, respectivamente (Welke et al., 2012).

Os ácidos, estes compostos são produzidos principalmente durante a fermentação e a sua concentração tem sido relatada a depender da composição inicial das condições de fermentação e de mosto (FARINÃ et al., 2014). Ácido acético, propanóico, isobutírico, hexanóico, heptanóico, octanóico e decanóico foram identificados em estudo realizado por Jiang et al. (2013).

Compostos voláteis contendo enxofre foram originalmente associados com maus cheiros, devido principalmente presença de moléculas tais como sulfeto de hidrogênio (H_2S), metantiol, etanotiol, e metionol (ROBINSON et al., 2014). No entanto, isso não o é caso com a descoberta de outros compostos contendo enxofre, os tióis voláteis, estes concedem aroma herbáceo agradável, frutado, mineral, e aromas tostados vitivinícola a bebida (DUBOURDIEU; TOMINAGA, 2009).

No entanto, nem todos os compostos voláteis afetam o aroma do vinho em geral, alguns podem ser voláteis e não produzir cheiros perceptíveis. A percepção olfativa dos compostos voláteis só ocorre quando suas concentrações forem superiores ao seu limiar de percepção (JIANG et al., 2013).

Devido à complexidade do vinho e as concentrações dos seus compostos aromáticos serem relativamente baixa, para sua análise e identificação faz-se necessário alguns isolamentos ou pré- concentração (BARROS et al., 2012).

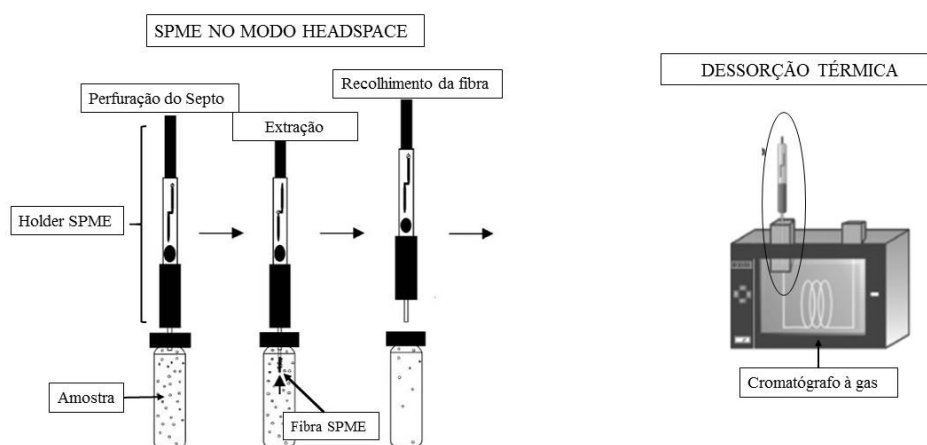
Os compostos voláteis podem ser extraídos dos vinhos através de diversas técnicas, a mais utilizada atualmente é a micro extração em fase sólida (SPME) que consiste em uma técnica rápida e econômica, não necessita do emprego de solventes, tem a capacidade de detectar baixo limiares e pouca manipulação da amostra (ANTALICK; PERELLO ; REVEL, 2010; CANUTI et al., 2009; JELÉN; MAJCHER; DZIADAS, 2012; OLIVEIRA; MAMEDE; 2012; SAGRATINI et al., 2012; SLAGHENAUFU et al., 2014).

Para a análise por SPME utilizam-se vários tipos de recobrimento da fibra, como o polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA), polidimetilsiloxano / divinilbenzeno (PDMS-DVB), carboxen/ polidimetilsiloxano (CAR-PDMS), carbowax / divinilbenzeno (CW-DVB) e Polidimetilsiloxano / divinilbenzeno / Carboxen (PDMS-DVB-CAR). O PDMS e o PA extraem analitos baseado no processo de absorção e os demais revestimentos no processo de adsorção (CALDAS et al., 2011).

O método fundamenta-se na captura de analitos em uma fibra capilar de sílica fundida quimicamente modificada, recoberta com uma película de material apropriado, seguida de dessorção térmica no injetor de um cromatógrafo (Figura 3). Assim, esta técnica permite obter

resultados interessantes quando combinada a cromatografia gasosa com detecção de espectrometria de massas, cuja possibilita a análise simultânea de dezenas ou centenas de compostos voláteis (DÓREA; GAUJAC; NAVICKIENE, 2008; JELÉN; MAJCHER; DZIADAS, 2012). Além disto, a cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massa é uma técnica que permite a separação dos analitos a ser estudado, sua identificação e quantificação à uma sensibilidade muito alta, possibilitando a detecção de traços residuais (MOREIRA et al., 2013).

Figura 3: Esquema das etapas de microextração em fase sólida (SPME). Adaptado de Dórea, Gaujac e Navickiene (2008).



2.5 ANALISE SENSORIAL EM VINHOS TINTOS

A qualidade de um vinho não é determinada apenas pela análise química, mesmo que seja detalhada, sendo necessária a degustação do mesmo. Assim, a análise sensorial é auxiliada pelo resultado da análise química, esclarecendo a composição do vinho pelas características encontradas na degustação (ZANUS; PEREIRA, 2006).

Através das análises química e sensorial pode-se caracterizar o vinho, demonstrando a sua qualidade e tipicidade. A avaliação sensorial foi definida como um método científico usado para evocar, medir, analisar e interpretar respostas para produtos como percebido através os sentidos da visão, olfato, tato, paladar e audição (LAWLESS; HEYMANN, 2010).

São possíveis utilizar vários tipos de testes sensoriais, incluindo os testes de discriminação, descritivo e de consumidor. Testes discriminativos determinam se dois produtos são sensivelmente diferentes um do outro, comumente são rápido e fácil de conduzir e requerem pouco treinamento. Mas, eles fornecem pouco detalhes sobre o porquê das diferenças que existem ou o impacto relativo à diferença identificada no produto (LAWLESS; HEYMANN 2010). Testes descritivos são utilizados para obter uma descrição mais detalhada dos atributos sensoriais de um produto. Estes testes auxiliam na percepção em que os atributos identificados, variam devido a uma modificação (ROBINSON et al., 2014b).

A Análise Descritiva Quantitativa (ADQ), teste descrito, é utilizada para a caracterização de vinhos de diferentes variedades, safras, regiões vitícolas e vinícolas (BIASOTO et al., 2014; KING et al., 2014; GREEN et al., 2011). Esta técnica que constitui-se numa descrição sensorial completa, levando em conta todas as sensações percebidas quando o alimento é avaliado: visual, auditiva, gustativa, olfativa e cinestética (BARNABÉ; FILHO; BOLINE, 2007).

Na etapa da análise olfativa observa-se uma subjetividade pronunciada, pois devem ser levados em conta os limites de detecção e de identificação das substâncias olfativas presentes nos vinhos. A quantidade mínima de uma substância olfativa para ser detectada no vinho pelo degustador corresponde ao limite de detecção. O limite de identificação corresponde à percepção, identificação e descrição da substância olfativa (ZANUS; PEREIRA, 2006).

A capacidade de reconhecer um aroma no vinho pode ser influenciada por diversos fatores, sendo os mais importantes, estado emocional, treinamento e a fisiologia do degustador. A cultura do indivíduo também interfere no reconhecimento acima de 30 aromas, pois remete ao contato com flores, frutos ou outros aromas em períodos vividos na infância, adolescência ou o próprio dia-a-dia. Portanto, não existem duas pessoas que percebam da mesma maneira e na mesma intensidade os aromas e, devido a isso, cada pessoa possui sua carta de identidade olfativa (BARNABÉ; FILHO; BOLINE, 2007).

Salientando que em um mercado consumidor competitivo, o conceito de qualidade é inteiramente baseado na satisfação das expectativas do consumidor e, ir em direção contrária a esta constatação significa comprometer o sucesso do produto junto ao mercado do consumo, assim através da ADQ perfis sensoriais de vinhos são traçados, o que resulta em uma linguagem próxima à do consumidor (CASTILHOS et al., 2012; LAGO- VANZELA et al., 2013). Em contrapartida de acordo com Barnabé, Filho e Boline (2007), trabalhos ainda são escassos na descrição do perfil sensorial de vinhos comuns.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Quatro amostras de vinho tinto seco elaborados a partir de uvas Isabel da safra de 2012/2013 foram investigadas (Tabela 2). Três amostras (IsB, IsSC, IsBb) foram adquiridas em Supermercado do Município de João Pessoa-PB, as quais são produzidas na Região Sul do Brasil, a quarta amostra (IS) foi proveniente do Vale do Siriji (Nordeste do Brasil) produzido em pequena propriedade, através da agricultura familiar. Utilizaram-se 15 garrafas de cada vinho e o número do lote de cada marca comercial foi idêntico em todas as garrafas indicando que os vinhos pertencentes à mesma marca foram engarrafados sob a mesma linha de processamento.

Tabela 2: Caracterização das amostras de vinho tinto analisados, origem de produção e preço por garrafa.

Região	Códigos ¹	Varietais ²	Origem	Estado	Safra	Preço ³
Nordeste	IS	Isabel	Vale do Siriji	PE	2012/2013	7,00 (2,15)
Sul	IsB	Isabel, Bordô	Serra Gaúcha	RS	2012/2013	8,65 (2,66)
	IsSC	Isabel, Bordô, Seibel e Concord	Serra Gaúcha	RS	2012/2013	7,79 (2,40)
	IsBb	Isabel, Bordô	Serra Gaúcha	RS	2012/2013	8,45 (2,60)

¹ Codificação dos vinhos analisados; ² Varietais que compõem cada vinho analisado; ³Preço em R\$ de comercialização e entre parênteses preço em US\$ (cotação do dólar R\$3,24 no dia 28/03/2015) em volume de 750 mL.

As análises para avaliação da qualidade dos vinhos foram realizadas nos Laboratórios de Análise Química de Alimentos (LAQA)-UFPB, Laboratório de Flavour (LF) – UFPB, Laboratório de Biocombustíveis (LACOM) –UFPB, Laboratório de Bioaromas e Compostos

Bioativos (LBCB)-FEA/UNICAMP. Todas as análises foram realizadas em triplicata e os vinhos foram acondicionados sob refrigeração até o início das análises.

3.2 MÉTODOS

3.2.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EXIGIDOS PELA LEGISLAÇÃO EM VIGOR (JusBrasil, 2014)

A determinação da densidade, grau alcoólico, acidez total, volátil e fixa, pH, açúcares redutores, extrato seco, extrato seco reduzido, cinzas, alcalinidade das cinzas, relação álcool em peso/ extrato seco reduzido, dióxido de enxofre total, dióxido de enxofre livre, sulfatos e cloretos nos vinhos tintos secos foram avaliadas através de método-físico-químicos segundo a legislação vigente do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento-MAPA (Brasil, 2005).

3.2.2. AVALIAÇÃO DA COR

As medidas dos parâmetros colorimétricos foram realizadas com colorímetro portátil Konica Minolta (Osaka, Japão) modelo CR400 após calibração com placa de porcelana. As amostras foram dispostas em cubeta de vidro de 2 mm de espessura, onde ocorreu as leituras. O espaço de cor adotada foi o do sistema CIELAB, onde neste sistema o L^* representa luminosidade, os valores variam do 0 (preto) ao 100 (branco), o a^* é a coordenada de cor que varia + a (vermelho) e - a (verde) e o b^* outra coordenada de cor que varia do +b (amarelo) para o - b (azul). Além disso, as coordenada C^* que representa a cromaticidade, ou seja a saturação da cor e o h que é o parâmetro que identifica a tonalidade da cor.

3.2.3. DETERMINAÇÃO DE FENÓLICOS TOTAIS E FLAVONOIDES TOTAIS

Determinação de fenólicos totais

Os fenólicos totais foram dosados pelo método de Folin-Ciocalteu, proposto por ROESLER et al.(2007). Solução metanólica dos extratos da amostra (500 μ L) foi adicionada de 2,0 mL de carbonato de sódio a 7,5%, e 2,5 mL da solução aquosa do reagente de Folin-Ciocalteu a 10%. Posteriormente, a mistura foi incubada por 5 minutos em banho-maria a 50

°C para a formação da cor. As leituras de absorbância foram realizadas em espectrofotômetro (BECKMAN DU640) a 760 nm, utilizando-se o branco da amostra como referência. Para a quantificação de fenóis totais do vinho foi construída uma curva padrão preparada com ácido gálico e expressa como equivalentes de ácido gálico (EAG). Considerou a curva de calibração do ácido gálico $A = 107,93 C - 8,51$, e coeficiente de correlação $r^2 = 0,9960$, onde A é a absorbância a 760 nm e C é a concentração do ácido gálico.

Determinação de flavonóides totais

O método proposto por Zhishen et.al (1999) foi utilizado para a determinação de flavonóides totais. As amostras foram preparadas com água homogeneizada em agitador de tubos por 30 segundos, seguido de ultrassonicação a 10 °C durante 30 minutos. O sistema de reação se deu através de 0,15 mL de NaNO_2 aguardando reagir por 5 minutos, seguido de adição 0,15 mL de AlCl_3 e esperando ocorrer a reação por 6 minutos. Por fim foi adicionado 1,0 mL de NaOH e 1,2 mL de H_2O . As leituras da absorbância foram realizadas em espectrofotômetro (BECKMAN DU640) a 510 nm. A quantificação de flavonóides totais da amostra foi realizada por meio de curva padrão preparada com catequina e expressa como equivalentes de catequina. A curva de calibração da catequina foi: $A = 0,0021 C + 0,06$ e coeficiente de correlação $r^2 = 0,9947$, onde A é a absorbância a 510 nm e C é a concentração da catequina.

3.2.4. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE COMPOSTOS FENÓLICOS

Para uma melhor identificação dos compostos de interesse foi realizada uma extração prévia, com a finalidade de eliminar as interferências, onde uma alíquota de 10 mL de cada vinho foi acidificada com ácido acético até pH 2,0. Éter etílico (5 mL) foram acrescentados, seguido de agitação por 20 minutos em agitador automático. A seguir, a fase superior foi retirada e evaporada com nitrogênio. Em seguida, mais 5 mL de éter etílico foram adicionados à amostra seguida de agitação por mais 20 minutos em agitador automático. Após os 20 minutos, a fase superior foi retirada e evaporada com nitrogênio no mesmo frasco que o primeiro. O resíduo desse frasco foi então avolumado com 1 mL de metanol e 1 mL de água ultra pura e filtrado com filtro de membrana de ester de celulose 0,45 μm (Micropore®) (MALOVANÁ et al., 2011).

A separação e quantificação dos compostos fenólicos ocorreram em cromatógrafo líquido de alta eficiência em fase reversa (LC-20 AT Shimadzu Corporation, Japão), equipado com coluna C18 (25 cm x 4,6 mm x 5µm Vydac, 218 TP) e detector de rearranjo de diodo. A eluição das amostras foi em sistema gradiente constituído de solvente A (ácido acético a 2% v/v) e solvente B (acetonitrila:metanol 2:1 v/v). O sistema gradiente iniciou-se a partir de 90% de A a 0 minutos a 80% de A em 10 minutos, 70% de A em 15 min, 60% de A em 25 min, 50% de A em 30-40 min, 75% A a 42 min, e 90% de A em 44 min. O fluxo de eluição foi de 1 mL/min, a temperatura da coluna foi mantida a 25 °C e o volume de injeção da amostra foi de 20 µL. Os picos dos compostos fenólicos foram monitorados a 280 nm.

3.2.5. ANTOCIANINAS MONOMÉRICAS

As antocianinas foram determinadas pelo método do pH diferencial (Current Protocols in Food Analytical Chemistry, 2006). Inicialmente foi determinado o fator de diluição das amostras, através da diluição com tampão cloreto de potássio a 0,0025M, pH 1,0, até a absorbância da amostra no $\lambda_{\text{vis-max}}$ (510 nm) encontrar-se na faixa de linearidade do espectrofotômetro (com absorbância menor que 1,2). O valor de diluição (DF) obteve-se dividindo o volume final da amostra pelo volume inicial. Para não ultrapassar a capacidade do tampão a amostra foi mantida em volume menor que 20% do volume total.

Preparou-se duas diluições de cada amostra, uma contendo o tampão cloreto de sódio 0,025M e outras com o tampão acetato de sódio 0,4 M em pH 4,5, sendo os pH ajustados com ácido clorídrico concentrado. Posteriormente, cada amostra foi diluída nos tampões e diluindo cada uma pelo fator de diluição previamente determinado e deixando-se em repouso, até que as diluições entrassem em equilíbrio.

As leituras foram realizadas em espectrofotômetro (Ultravioleta Microproce 0798U, Quimis, São Paulo, Brasil) nos comprimentos de onda de 510 nm e 700 nm, contra um branco de água destilada.

O cálculo para o valor da absorbância das diluições foi realizado utilizando-se a Equação 1:

$$A = (A_{\lambda_{\text{vis-max}}} - A_{700})_{\text{pH } 1,0} - (A_{\lambda_{\text{vis-max}}} - A_{700})_{\text{pH } 4,5} \quad (1)$$

A concentração de antocianinas monoméricas na amostra original foi calculada através da fórmula apresentada na Equação 2:

$$\text{Antocianinas monoméricas (mg/litro)} = (A \times PM \times FD \times 1000) / (\epsilon \times 1) \quad (2)$$

Onde: PM é o peso molecular da cianidiana-3-glicosídeo (PM= 449,2), FD é o fator de diluição, e ϵ é a absorvidade molar (26900 mol/L).

3.2.6 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

Atividade sequestradora do radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazila (DPPH•)

Este método de sequestro de radicais livres está baseado na habilidade dos antioxidantes da amostra se ligarem ao DPPH•, um radical orgânico estável. O ensaio foi realizado de acordo com os métodos propostos por Roesler et al. (2007) com algumas modificações. Preparou-se uma solução de DPPH• (0,004% m/v), com intervalo de absorbância entre 0,8 e 1,2 a 517 nm, da qual a solução foi preparada diariamente e estocada sob refrigeração até o momento da utilização.

O preparo da amostra deu-se utilizando metanol na concentração de 10 µL /mL, seguida de homogeneização em agitador de tubos por 30 segundos e posterior ultrassonicação a 10 °C durante 30 minutos. Uma alíquota de 200 µL foi transferida para um tubo e adicionada de 1000 µL da solução de DPPH, agitou-se e após 30 minutos a quantidade de radicais DPPH foi registrada em espectrofotômetro UV-Visível (Ultravioleta Microproce 0798U, Quimis, São Paulo, Brasil) em comprimento de onda de 517 nm. Os resultados foram expressos em equivalente Trolox, onde a curva do padrão foi determinada pelo mesmo procedimento para a amostra, a partir das leituras obteve-se a curva de calibração da curva do Trolox: $A = 0,4335 C + 0,4532$, e coeficiente de correlação de r^2 : 0,9954, onde A é a absorbância a 517 nm e C é a concentração do Trolox (6,25 a 250 mg/ mL).

Capacidade Antioxidante Equivalente a Trolox (TEAC) - Captura do radical 2,2-azino-bis(3-etilbezotiazolina)-6-ácido sulfônico (ABTS•+)

A atividade antioxidante total foi determinada através do ensaio com ABTS•+, obtido pela reação de 5 mL de ABTS (7 mM) com 88µL de persulfato de potássio 140 mM

(concentração final de 2,45 mM), conforme método descrito por Re *et al.*, 1999. O sistema foi mantido em repouso, a temperatura ambiente por um período de 12 a 16 horas em ausência de luz. Uma vez formado o ABTS•+, o mesmo foi diluído com água destilada até obter-se valor de absorbância de $0,7000 \pm 0,02$ a 734 nm.

A amostra foi preparada em água destilada na concentração de 10 mg ou $\mu\text{L/mL}$ e homogeneizada em agitador de tubos por 30 segundos, seguido de ultrassonicação a 10 °C durante 30 minutos. Posteriormente, foi realizada a leitura da absorbância a 734 nm das amostras após a mistura de reação contendo 200 μL de amostra e 1000 μL de solução ABTS•+, deixando em repouso por 6 minutos. Foi realizada a leitura do branco preparado conforme o procedimento descrito, sem a adição da amostra.

O percentual do decréscimo na absorbância foi medido pela concentração e a capacidade de capturar o ABTS•+ foi calculada com base no decréscimo da absorbância observada. Foi construída a curva de calibração do Trolox (10 -250 μM), sendo representada graficamente como a porcentagem (%) de inibição *versus* concentração do Trolox: $A = 2,1824 C - 4,1649$, e o coeficiente de correlação linear $r^2 = 0,9904$, onde A é a absorbância a 734 nm e C é a concentração do Trolox. O resultado da atividade dos compostos testados foi expressa em valores TEAC, definido em μMol de equivalentes de Trolox.g-1 (RE *et al.*, 1999).

Oxygen Radical Absorbance Capacity - ORAC

O método ORAC verifica a capacidade sequestradora das frações hidrofílica e lipofílica proporcional de um antioxidante frente à formação de uma radical peroxila induzido pelo AAPH (2,2'-azobis(2'-amidinopropano) dihidrocloreto) à 37 °C, onde o radical peroxila reage com a fluoresceína formando um produto não fluorescente (PRIOR *et al.*, 2003; DÁVALOS *et al.*, 2004).

As reações ocorreram em microplacas de poliestireno, específicas para reações de fluorescência, contendo 96 poços. Para cada leitura foi preparada uma curva padrão de Trolox específicas para a avaliação da fração hidrofílica, seguida de diluições apropriadas. Todas as leituras foram feitas através do leitor de microplacas NOVOstar (BMG Labtech®, Offenburg, Germany), acompanhado com o Software de análise de dados *MARS Data Analysis* versão 1.3 (BMG Labtech®, Offenburg, Germany).

Foram preparadas soluções estoque denominadas “mãe” de cada amostra na concentração de 10 mg/mL (p/v) com tampão fosfato de potássio 75 mM, pH 7.4. As soluções

“mães” foram misturadas em agitador vórtex por 30 segundos, seguido de ultrassonicação a 10 °C durante 30 minutos.

O padrão Trolox 1500 µM foi diluído em tampão fosfato de potássio 75 mM, pH 7,4 em diferentes concentrações, para a confecção da curva padrão do ensaio. A solução de fluoresceína foi preparada em tampão fosfato de potássio 75 mM, pH 7,4, na concentração de 0,00378 mg/mL e mantida ao abrigo da luz até o momento de uso. O AAPH [2,2'-azobis (2'-metilpropionamidine) dihidroclorato] foi ressuspensionado em tampão fosfato de potássio 75 mM, pH 7,4, momentos antes do início da leitura da microplaca.

O sistema de reação em cada poço da microplaca conteve: 20 µL de amostra, 120 µL de solução de fluoresceína e 60 µL de AAPH a uma temperatura constante de 37 °C, durante 80 minutos. A intensidade de fluorescência (485nmEx/ 520nmEm) foi verificada a cada ciclo de 60 segundos, durante 80 ciclos em leitor de microplacas. O mesmo procedimento foi adotado para os padrões de referência. O branco da reação foi preparado conforme o procedimento descrito, sem adição de amostra. Os resultados foram expressos em µmol equivalentes de Trolox, utilizando-se a curva padrão de Trolox, realizada em cada ensaio. A área da perda de fluorescência da amostra foi calculada subtraindo a área correspondente à do controle (branco). Os valores foram expressos em µmol equivalentes de Trolox/g de amostra em base úmida.

3.2.7 ÁCIDOS ORGÂNICOS

Os ácidos orgânicos presentes no vinho tinto foram determinados injetando-se 20 µL da amostra filtrada em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (VARIAN, Waters 2690, Califórnia, USA), equipado com sistema binário de solventes, válvula "Rheodyne" com alça de 20 µL; acoplado com uma coluna AgilentHi-Plex H (7,7 x 300mm, 8 µ), a uma temperatura de 65 °C, detector por conjunto de diodos (VARIAN 330), em comprimentos de onda de 220 a 275 nm, sistema de bombeamento com configuração de gradiente em alta pressão (VARIAN 230) e Software de processamento GALAXIE Chromatography Data System. A fase móvel utilizada foi o ácido sulfúrico a 0,009 M, a um fluxo de 0,7 mL/min. O tempo de duração da corrida foi de 30 minutos. A quantificação dos ácidos orgânicos foi realizada mediante a injeção de uma curva padrão para a obtenção da equação da reta. As concentrações utilizadas dos padrões variaram numa faixa de 0,002 a 0,01 mg/L, para os ácidos tartárico, succínico, láctico, e acético e numa faixa de 0,02 a 0,2 mg/L para o ácido málico.

3.2.8 ÁLCOOIS SUPERIORES, ALDEÍDO ACÉTICO E ACETATO DE ETILA

Para identificação e quantificação dos álcoois superiores, aldeído acético e acetato de etila nas amostras de vinho tinto utilizaram-se padrões de metanol, 1-propanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil -1-butanol, acetaldeído, acetato de etila e 4-metil-2-pentanol (padrão interno), todos da marca SIGMA. Cada um dos padrões foi diluído em solução hidro alcóolica (50% v/v) e injetados separadamente para a obtenção dos seus tempos de retenção, nas condições de análise. Posteriormente, foi preparada uma solução padrão com a mistura das substâncias em diferentes concentrações, diluindo-se também as amostras de vinho de acordo com a metodologia preconizada pelo MAPA com modificações. Tais modificações foram nas concentrações dos padrões e alíquotas de 5 mL de cada vinho foi tratada com 0,5 g de sulfato de sódio com a finalidade de diminuir a concentração de substancias aquosas.

A quantificação dos álcoois superiores, aldeído acético e acetato de etila foi realizada em cromatógrafo à gás (VARIAN 430-GC, Califórnia, EUA), acoplado ao detector de ionização de chama (FID), coluna capilar de sílica fundida (CP WAX 52 CB, VARIAN, Califórnia, EUA) com dimensões de 60m x 0,25 mm x 0,25 µm. Foi utilizado o hélio como gás de arraste (vazão de 1 mL/min). A temperatura inicial do forno foi de 50 °C, permanecendo por 5 minutos, com programação para atingir 170 °C, aumentando 6 °C/min, até atingir 240 °C a um gradiente de 30 °C/min e permanecendo por 2 minutos. Alíquotas de 1 µL da amostra foi injetada com um Split de 1:100. Os cromatogramas foram registrados e avaliados com software Galaxie Chromatography Data System.

A concentração de cada substância nas amostras foi obtida por meio da seguinte fórmula:

$$C = c * \frac{h * I}{H * i}$$

C = concentração da substância no vinho (mg/L)

c = conc. da substância na solução padrão

h= altura do pico da substancia no vinho

H = altura do pico da substância na solução padrão

I = altura do pico do padrão interno na solução padrão

i= altura do pico do padrão interno da substância no vinho

3.2.9 ANÁLISES DE COMPOSTOS VOLÁTEIS POR GC-MS

Otimização do método de micro extração em fase sólida (SPME) de compostos voláteis de vinho tinto de uva Isabel

Foi utilizada amostras de vinho tinto de mesa de uva Isabel, safra de 2012, adquiridas no comércio de João Pessoa. O procedimento de otimização das condições de extração dos compostos voláteis utilizando a técnica SPME baseou-se em um delineamento experimental, o qual permite a redução da quantidade de experimentos necessários, sem perda de informação.

As condições do processo de extração dos compostos voláteis foram estabelecidas através do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e os resultados foram avaliados utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). As etapas para a otimização do processo de extração dos compostos voláteis envolveram os seguintes passos:

a) Escolha das variáveis e programação analítica por cromatografia gasosa

Foi realizado um levantamento bibliográfico, com o objetivo de auxiliar na seleção das variáveis que mais influenciam no processo de extração dos compostos voláteis (Quadro 1), bem como a programação das condições a ser utilizadas no Cromatógrafo à gás acoplado ao espectro de massas (Quadro 2).

Quadro 1: Levantamento de dados da literatura dos parâmetros de extração de compostos voláteis em vinho tinto de mesa de uva Isabel pela técnica de SPME.

Referencias	Parâmetros de extração							Tempo dessorção (min)
	Tempo equilíbrio (min)	Tempo de extração (min)	Temperatura de extração (° C)	Volume amostra (mL)	Volume frasco (mL)	Tipo de fibra	Agitação (rpm)	
Welke et al.(2012)	10	45	45	1	20	DVB / CAR / PDMS	-	
Weldegergis et al. (2011)	-	10	23	10	20	PDMS/CAR/DVB	500rpm	
Zhang et al.(2011)	-	30	40	5	15	PDMS/CAR/DVB	400 rpm	25
Pretrozziello et al. (2012)	15	60	40	10	75	DVB/PDMS	-	5
Sagratini et al.(2012)	13	30	35	15	20	DVB / CAR / PDMS	1300	3
Barros et al.(2012)	5	20	45	5	20	DVB / CAR / PDMS	250	
Bonino et al. (2003)	15	30	27	10	20	PDMS/DVB		
Jiang et al. (2013)	-	30	40	5	15	DVB / CAR / PDMS	400	25
Welke et al. (2013)	10	45	45	1	20	DVB / CAR / PDMS		5
D’Auria, Emanuelle e Racioppi (2009)		20	45	10	20	PDMS	-	1
Noguerol-Pato et al. (2009)	15	40	25	30	40	DVB / CAR / PDMS	1100	10
Tao, Wang e Zhang (2008)	10	15	45	8	15	PDMS	-	-

Quadro 2: Programação analítica por cromatografia gasosa testadas na análise de compostos voláteis em vinho tinto de mesa de uva Isabel pela técnica de SPME.

Referência	Programação				Resultados dos cromatogramas
	Taxa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo de Permanência (min)	Tempo Total (min)	
Welke et al. (2012)		35	5		Poucos Picos e muito ruídos.
	3	120	0	59,33	
	5	200	0		
	10	250	5		
Caven-Quantrill, Buglass (2011)		45			Poucos Picos e muito ruídos
	30	80		52,16	
	5	230	17		
Garcia-Cartintero et al. (2011)		50	1		Muitos picos identificados com resíduo de fibra.
	3	220	5	62,67	
Bosh-Fusté et al. (2011)	3	40	4		Muitos picos identificados com resíduo de fibra.
	5	50		42,69	
	7	120			
	10	175			
		230	8		
Arcanjo (2014)	3	35	5		Melhor separação dos picos e maior número de compostos identificados. Sendo, portanto utilizada para análise.
		240	5	78,33	

b) Escolha do filme polimérico

Avaliou-se a eficiência de dois filmes poliméricos Supelco (Bellefonte, PA, EUA): DVB-CAR-PDMS 50/30 μm Stableflex (divinil benzeno-carboxen-polidimetilsiloxano) e CAR/PDMS 75 μm Fused Silica (carboxen-polidimetilsiloxano) - através da extração por SPME. A escolha do filme polimérico deu-se através da comparação do número de picos cromatográficos conseguidos pela extração de cada.

c) Aplicação do Método de Planejamento para a otimização das condições de extração dos compostos voláteis

A partir de ensaios preliminares adicionou-se 30 mL da amostra em um frasco de vidro de 100 mL, com tampa provida de septo e rosqueada. A extração foi realizada em banho-maria sob agitação interna magnética à 40 °C deixando atingir o equilíbrio por 15 min e posteriormente expondo o filme por 30 min.

O método de planejamento experimental foi definido para três variáveis, sendo as variáveis independentes do processo a serem otimizadas o Tempo de Equilíbrio (t_{eq}), o Tempo de Extração (t_{ex}) e a Temperatura de extração (T_{ex}). Este consistiu em um planejamento fatorial 2^3 com oito ensaios ($2 \times 2 \times 2$), mais seis pontos axiais e três pontos centrais (PC), totalizando dezessetes experimentos, para avaliar a influência dos fatores, através do programa computacional Statistica 5.0 (STATSOFT, 2001). No Quadro 3 detalham-se os valores dos níveis codificados e reais escolhidos para o planejamento experimental DCCR.

Quadro 3: Variáveis e níveis empregados no planejamento fatorial para a otimização das condições de extração dos compostos voláteis em vinho tinto de mesa de uva Isabel pela técnica de SPME.

Fatores	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Tempo de equilíbrio (t_{eq})	7 min	10min	15 min	20 min	23 min
Tempo de extração (t_{ex})	10 min	20 min	35 min	50 min	60 min
Temperatura (T_{ex})	13 °C	20 °C	30 °C	40 °C	47 °C

O valor de α foi calculado em função do número de variáveis independentes, sendo definido de acordo com a Equação 3 :

$$\alpha = (2^K)^{1/4} = (2^3)^{1/4} = 1,682 \quad (3)$$

O modelo empírico utilizado para estimar as repostas (variáveis dependentes) é composto por um polinômio de segunda ordem descrito na Equação 4, em que: Y é a função resposta, t_{eq} , t_{ex} e T_{ex} são as variáveis estudadas, β representa os coeficientes do modelo e ε é o erro experimental.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 t_{eq} + \beta_2 t_{ex} + \beta_3 T_{ex} + \beta_4 t_{eq}^2 + \beta_5 t_{ex}^2 + \beta_6 T^2 + \beta_7 t_{eq} \cdot t_{ex} + \beta_8 t_{eq} \cdot T + \beta_9 t_{ex} \cdot T + \varepsilon \quad (4)$$

As respostas adquiridas (variável dependente) do experimento realizado foram Número total de picos (NT), Área total dos picos (AT) e Área do composto acetato de 3-metil-1 butanol (AC).

Foi realizada Análise de Resíduos a 95% de limite de confiança ($p < 0,05$), que consistiu: no teste de significância do ajuste do modelo, baseados na Análise de Variância (ANOVA), comparando-se a proporção da variação explicada.

A estimativa dos coeficientes do modelo foi por meio do método dos mínimos quadrados, onde sua significância avaliada pelo teste t e valor da probabilidade (valor-p), foi de $p \leq 0,05$ para todos os ensaios.

Curvas de contorno e superfícies de respostas foram desenhadas por meio do modelo matemático proposto nos níveis reais das variáveis independentes, mantendo-se a resposta em função do eixo Z, com eixos X e Y representando as variáveis independentes ao mesmo tempo em que se mantêm as demais variáveis constantes no ponto central. Após a definição das condições ótimas de extração dos compostos voláteis, realizou a validação do método, procedendo a extração e injeção em triplicata da amostra.

Condições analíticas da cromatografia à gás acoplada a espectrometria de massas

Para a separação e identificação dos compostos voláteis de vinho tinto utilizou-se um cromatógrafo gasoso modelo Varian Saturn 2000R 3800 acoplado a um detector de massas Varian Saturn 2000R 2000 e uma coluna VF-5MS (60m x 0,25mm x 0,25 μ m). O gás transportador foi hélio a uma vazão de 1,0 mL/minuto.

As amostras foram injetadas através da colocação da fibra SPME, no injetor do CG que foi mantido à uma temperatura de 250 °C, por um tempo de dessorção de 10 minutos. A temperatura inicial do forno foi de 35 °C, que foi mantida por 5 minutos, depois aumentada para 240 °C a uma taxa de 3 °C por minuto e mantida a 240 °C por 5 minutos, perfazendo um tempo total de análise de 78,33 minutos. Esta programação foi aquela que apresentou maior separação dos compostos voláteis do vinho tinto de uva Isabel.

O espectrômetro de massa foi operado por impacto de elétrons com uma temperatura da fonte de 200 °C, e com energia de ionização de 70V, variação de scan de m/z 29 a m/z 400 a 3,33 scans/s. A identificação dos compostos voláteis foi realizada comparando-se os tempos de retenção linear (LRI), onde realizou-se a injeção de uma solução padrão de n-alcenos homólogos (C7-C30), a fim de se obter os tempos de retenção de cada composto. Como também comparou-se os espectros de massas dos compostos voláteis desconhecidos com aqueles do composto padrão, com o banco de espectros da própria biblioteca do GC/MS, NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database (Version 1.7), e também com bancos de dados existentes na literatura.

3.2.10. ANÁLISE SENSORIAL

O perfil sensorial das amostras de vinho tinto seco elaborados a partir de uvas Isabel (Tabela 1) foi gerado através de Análise Descritiva Quantitativa – ADQ, apenas para o atributo aroma, seguindo-se procedimentos descritos por Stone et al. (1974). As amostras foram servidas em alíquotas de 30 mL, a temperatura ambiente (entre 20 e 22 °C), em taças de vidro tipo tulipa, codificadas com números de três dígitos e tampadas com vidro de relógio. A presente pesquisa foi aprovada pelo Comitê de Ética em Pesquisa (CEP) da UFPB, sob o n° CAAE: 41026914.3.0000.5188.

Recrutamento e pré-seleção dos julgadores

O recrutamento de julgadores foi realizado mediante preenchimento de questionário (Apêndice 1) baseado nos hábitos de consumo de vinho tinto, interesse e disponibilidade do indivíduo para participar da pesquisa e ausência de fatores que prejudicasse a sensibilidade de seus sentidos. Trinta e oito candidatos foram recrutados, entre eles funcionários, alunos de graduação e pós-graduação do Departamento de Engenharia de Alimentos da UFPB.

Os candidatos recrutados foram submetidos a três diferentes testes: i) escalas, com o objetivo de verificar a capacidade dos julgadores em medir (Apêndice 2); ii) triangular com a finalidade de verificar a capacidade do julgador em diferenciar a amostra pelo aroma (Apêndice 3); iii) teste de reconhecimento de odores (Anexo 1), onde foram apresentados uma roda de 32 aromas para vinhos proposta por Noble et al. (1987).

O teste de reconhecimento de odores foi utilizado para a familiarização e memória sensorial dos julgadores para aromas de vinho tinto, ou seja, para enriquecer e uniformizar a linguagem descritiva dos voluntários. As referências foram elaboradas realizando-se adaptações com materiais locais quando necessário. As referências codificadas com números de três dígitos foram apresentadas aos candidatos em recipientes escuros cobertos com tampas de alumínio perfurado, para evitar a identificação visual das mesmas. Os candidatos foram solicitados a avaliar cada uma das referências e atribuir a cada amostra um termo descritor (p.e., pinho, canela, cítrico, etc.). Todos os candidatos repetiram três vezes o teste e somente indivíduos que obtiveram 70% de acertos foram convidados a permanecerem na equipe sensorial treinada da presente pesquisa.

Desenvolvimento da terminologia descritiva dos vinhos

Vinte julgadores selecionados, por índice de acerto > 70%, realizaram o levantamento da terminologia descritiva das amostras de vinho tinto seco elaborados a partir de uvas Isabel utilizando o Método de Rede (*Repertory Grid Keily's Method*) descrito por Moskowitz (1983).

As amostras de vinho tinto foram agrupadas em pares e os julgadores foram solicitados a avaliar as similaridades e diferenças em amostras quanto ao atributo aroma. A análise foi realizada individualmente e após com o auxílio de um líder, foi discutido os termos levantados, descrevendo sinônimos e antônimos, sendo a seguir os termos consensualmente agrupados e/ou eliminados, selecionando os termos que melhor descreviam as similaridades e diferenças entre as amostras apresentadas.

A seguir foi elaborada uma lista contendo os termos descritivos gerados, as suas definições e as referências de intensidade (Apêndice 4). Também foi elaborada uma ficha para a análise descritiva dos vinhos associados a escala não estruturada de 9 cm, ancoradas em suas extremidades os termos que expressam intensidade nenhum e muito/intenso (Apêndice 5).

Treinamento da equipe sensorial e avaliação da equipe

A realização do treinamento da equipe sensorial ocorreu em cinco sessões, sendo cada amostra de vinho foi avaliada em duplicata. Os julgadores foram solicitados a inicialmente a avaliar cada referência a cada atributo a ele associada bem como verificar a definição de cada uma. Posteriormente, cada julgador avaliou as amostras de vinho tinto seco elaborados a partir de uvas Isabel fazendo o uso da ficha descritiva em cabines individuais, cada um tinha disponível a ficha com as definições dos termos descritivos e as referências.

Na avaliação dos julgadores, os resultados individuais foram avaliados por Análise de Variância (ANOVA), tendo como fontes de variação: amostras e repetições, a fim de verificar se os julgadores encontravam-se adequadamente treinados para avaliação dos vinhos. Os níveis de significância (p) dos valores de F (amostras) e F (repetições) foram computados para cada provador em todos os aromas avaliados. Para compor a equipe descritiva final foram selecionados os provadores, que apresentavam bom poder discriminativo ($pF_{amostra} \leq 0,30$), boa reprodutibilidade nos julgamentos ($pF_{repetições} \geq 0,05$) e consenso com a equipe em no mínimo 80% dos descritores presentes na ficha descritiva consensualmente gerada pela equipe (DAMÁSIO; COSTELL, 1991).

Avaliação Final

Para a definição do Perfil Sensorial para o atributo aroma dos vinhos tinto seco elaborados a partir de uvas Isabel, os oito provadores selecionados avaliaram cada uma das quatro amostras em seis repetições. As avaliações foram realizadas em cabines individuais, utilizando-se a ficha descritiva consensualmente desenvolvida nas etapas de treinamento do painel sensorial.

3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados das análises foram analisados estatisticamente por ANOVA e teste de médias de *Tukey* ao nível $p < 0,05$ de significância através do o programa estatístico computacional Statistica 5.0 (StatSoft Inc., 2001). Para as análises de compostos voláteis e sensorial os dados foram submetidos à análise multivariada (Análise dos Componentes Principais –ACP) usando a versão 9.3 do SAS (SAS®Institute Inc., Cary, NC, 2011).

REFERÊNCIAS

- ABE, L.T.; MOTA, R.V.; LAJOLO, F.M.; GENOVESE, M.I.; Phenolic compounds and antioxidant activity of *Vitis labrusca* and *Vitis vinifera* cultivars **Food Science and Technology (Campinas)**, v.27, n.2, p. 394-400, 2007.
- ALI, K.; MALTESE, F.; CHOI, J. H.; VEPOORTE, R. Metabolic constituents of grapevine and grape-derived products. **PhytochemistryReviews**, v.9, n. 3, p. 357-378, 2010.
- ANDRADE, M. F.; SOUZA, D.J.P.; SILVA, J.B.P.; PAIM, A.P. Análise multivariada de parâmetros físico-químicos em amostras de vinhos tintos comercializados na região metropolitana do Recife. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 296-300, 2008.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolpho Lutz**, v.66, n.1, p. 1-9, 2007.
- ANTALICK, G., PERELLO, M.-C., REVEL, G. Development, validation and application of a specific method for the quantitative determination of wine esters by headspace-solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry. **Food Chemistry**, v.121, n.4, p.1236–1245, 2010.
- ASSIS, A. M.; YAMAMOTO, L.Y.; SOUZA, F. S.; BORGES, R. S.; ROBERTO, S.R. Evolução da maturação e características físico-químicas e produtivas das videiras ‘BRS Carmem’ e ‘Isabel’. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, p. 493-498, 2011.
- AZEVEDO, L. C. DE, REIS, M. M., SILVA, L. A., ANDRADE, J. B. Efeito da presença e concentração de compostos carbonílicos na qualidade de vinhos. **Química. Nova**, v.30, n.8, p.1968-1975, 2007.
- BARNABÉ, D.; FILHO, W.G.V.; BOLINI, H.M. Quantitative Descriptive Analysis of Wines Produced From NiágaraRosada and Bordô Grapes. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 10, n. 2, p. 122-129, 2007.
- BARROS, E. P., MOREIRA, N., PEREIRA, G. E., LEITE, S.G. F.E., REZENDE, C. M., PINHO, P. G. Development and validation of automatic HS-SPME with a gas chromatography-ion trap/mass spectrometry method for analysis of volatiles in wines. **Talanta**, v.101, p. 177-186, 2012.
- BIASOTO, A.C.T.; CATHARINO, R.R.; SANVIDO, G.B.; EBERLIN, M.N.; SILVA, M.A.A.P. Flavour characterization of red wines by descriptive analysis and ESI mass spectrometry. **Food Quality and Preference**, v. 21, p. 755-762, 2010.
- BIASOTO, A.C.T.; NETTO, F.M.; MARQUES, E.J.N.; SILVA, M.A.A.P. Acceptability and preference drivers of red wines produced from *Vitis labrusca* and hybrid grapes. **Food Research International**, v. 62, p. 456–466, 2014.

BONINO, M.; SCHELLINO, R.; RIZZI, C.; AIGOTTI, R.; DELFINI, C.; BAIOCCHI, C. Aroma compounds of an Italian wine (*Ruché*) by HS-SPME analysis coupled with GC-ITMS. **Food Chemistry**, v.80, n.1, p. 125-153, 2003.

BOSCH-FUSTE, J.; RIU-AUMATELL, M.; GUADAYOL, J.M; CAIXACH, J.; LÓPEZ-TAMAMMES, E.; BUXADERAS, S. Volatile profiles of sparkling wines obtained by there extraction methods and gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) analysis. **Food Chemistry**, v.105, n.1, p. 428-435, 2007.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA. Portaria nº 229 de 25 de outubro de 1988. **Aprova norma referente à “complementação dos Padrões de Identidade e Qualidade do Vinho”**. Disponível em: < <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta> > Acesso em: 03 jun. 2012

BRASIL. Ministério da Agricultura. Instrução Normativa Nº 24, de 28 de setembro de 2005. Dispõe sobre os métodos analíticos de bebidas e vinagre. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 28 set. 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Lei nº 10970, de 12 de novembro de 2004. **Normas referentes à complementação dos padrões de identidade e qualidade do vinho e dos derivados da uva e do vinho**. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br> > Acesso em: 28 dez. 2014

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; MARTINS, M. L.; ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v.34, n.9, p.1604-1617, 2011.

CAMARGO, U. A.; TONIETO, J.; HOFFMANN, A. Progressos na viticultura brasileira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.1, n. especial, p.144-149, 2011.

CANUTI, V.; CONVERSANO, M.; CALZI, M.L.; HEYMANN, H.; MATTHEWS, M.; EBELER, S.E. Headspace solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry for profiling free volatile compounds in Cabernet Sauvignon grapes and wines. **Journal of Chromatograph A**, v. 1216, n. 15, p. 3012–3022, 2009.

CASTILHOS, M.B.M; DEL BIANCHI, V.L. Vinhos tintos do noroeste paulista: relação entre os perfis físico-químico e sensorial. **Holos**, v.4, p. 80-89, 2012.

CASTILHOS, M. B.M.; SILVA, A.C. C.; BIANCHI, V. L. D. Effect of grape pre-drying and static pomace contact on physicochemical properties and sensory acceptance of Brazilian (Bordô and Isabel) red wines. **European Food Research and Technology**, v.235, p.345–354, 2012.

CAVEN-QUANTRILL, D.J.; BUGLASS, A. J. Comparison of volatile constituents extracted from model grape juice and model wine by stir bar sorptive extraction-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n.7, p. 875-881, 2011.

CYNKAR, W., COZZOLINO, D., & DAMBERGS, R. G. The effect of sample storage and homogenisation techniques on the chemical composition and near infrared spectra of white grapes. **Food Research International**, v.42, n.5, p. 653–658, 2009.

CURRENT PROTOCOLS IN FOOD ANALYTICAL CHEMISTRY, Editora: Jonh Wiley and Sons, Inc., RONALD E. WROLSTAD (Editor in Chief), 2006.

D'AURIA, M.; EMANUELE, L.; RACIOPPI, R. The effect of heat and light on the composition of some volatile compounds in wine. **Food Chemistry**, v.117, n.1, p. 9-14, 2009.

DAMÁSIO, M. H.; COSTELL, E. Análisis sensorial descriptivo: generación de descriptores y selección de catadores. **Revista Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, v. 31, p.165–178, 1991.

DAMBRÓS, D; PEREIRA, G. E.; TAVARES, S. C. C. H.; OLIVEIRA, J.B. Características físico-químicas do suco de uva da cultivar “Isabel” na Zona da Mata de Pernambuco para avaliação do potencial de comercialização. **XXII Congresso Brasileiro de Fruticultura**, Bento Gonçalves-RS,2012. Disponível em:

<<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/69855/1/Giuliano6.pdf>.> Acesso em: 21/05/2013.

DÁVALOS, A.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; BARTOLOMÉ, B. Extending applicability of the oxygen radical absorbance capacity (ORAC-Fluorescein) assay. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, n.1, p. 48-54, 2004.

DE VILLIERS, A., VANHOENACKER, G., MAJEK, P., & SANDRA, P. Determination of anthocyanins in wine by direct injection liquid chromatography–diode array detection–mass spectrometry and classification of wines using discriminant analysis. **Journal of Chromatography. A**, v.1054, n. 1, p.195–204, 2004.

DÓREA, H.S.; GAUJAC, A.; NAVICKIENE, S. Microextração em fase sólida: aspectos termodinâmicos e cinéticos. **Scientia plena**, v. 4, n.7, p.1-7, 2008.

DUBOURDIEU, D., AND T. TOMINAGA. Polyfunctionalthiol compounds. **Wine Chemistry and Biochemistry**. M.V. Moreno-Arribas and M.C. Polo (eds.), p. 275-293. Springer, New York, 2009.

ELÍAS, O. S., ÁLVARO, P. N., REMIGIO, L. S., FERNANDO, Z. M., JORGE, M. R. S., & OLGA, L. Comparative study of the phenolic composition of seeds and skins from Carménère and Cabernet Sauvignon grape varieties (*Vitis vinifera* L.) during ripening. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58, n.6, p. 3591–3599, 2010.

FARIÑA, L., VILLAR, V., ARES, G., CARRAU, F., DELLACASSA, E., BOIDO, E. Volatile composition and aroma profile of Uruguayan Tannat wines. **Food ResearchInternational**, v.69, p.244-255, 2014.

FERREIRA, I. C. F. R.; ABREU, R. Stress Oxidativo, Antioxidantes e Fitoquímicos. **Bioanalise**, v.4, n.2, p. 32 – 39, 2007.

GARRIDO, J.; BORGES, F. Wine and grape polyphenols - A chemical perspective. **Food Research International**, v.44, n.2, p. 3134–3148, 2011.

GARCIA-CARPINTERO, E.G.; SÁNCHEZ-PALOMO, E.; GALLEGO, M.A.G.; GONZÁLEZ-VIÑAS, M.A. Volatile and sensory characterization of red wine from cv. Moravia Agria minority grape variety cultivated in La Mancha region over five consecutive vintages. **Food Research International**, v.44, n.5, p. 1549-1560, 2011.

GREEN, J.A; PARR, W.V.; BREITMEYER, J.; VALENTIN, D.; SHERLOC, R. Sensory and chemical characterisation of Sauvignon blanc wine: Influence of source of origin. **Food Research International**, v. 44, n.9, p.2788–2797, 2011.

GRIZ, E.F.; MATTIVI, F.; FERREIRA, E.A.; VRHOVSEK, U.; FILHO, D.W.; PEDROSA, R.C.; BORGIGNON-LUIZ, M.T. Phenolic profile and effect of regular consumption of Brazilian red wines on in vivo antioxidant activity. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.31, n.1, p. 31–40, 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DO VINHO - IBRAVIN. Brasil vitivinícola – 2002, uma vindima maior e melhor, 2002 Disponível em: <<http://www.ibravin.org.br/2002.vind.htm>>. Acessoem: 02 fev. 2015.

JACKSON, R.S. Wine Science: principles and applications. 3th ed. San Diego, CA: **Academic Press**, p. 270-331, 2008.

JELÉN, H.H.; MAJCHER, M.; DZIADAS, M. Microextraction techniques in the analysis of food flavour compounds: A review. **Analytica Chimica Acta**, v.738, p. 13-26, 2012.

JIANG, B.; XI, Z.; LUO, M.; ZHANG, Z. Comparison on aroma compounds in Cabernet Sauvignon and Merlot wines from four wine grape-growing regions in China. **Food Research International**, v.51, n. 2, p.482-489, 2013.

JUSBASIL-Legislação. Decreto 8198/14 | Decreto nº 8.198, de 20 de fevereiro de 2014. **Regulamenta a 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.** Brasília, 5 de fev.de 2015.

KENNEDY, J. A. Grape and wine phenolics: Observations and recent findings. **Ciencia e Investigación Agraria**, v.35, n.2, p. 107–120. 2008.

KING, E. S.; DUNN, R.L.; HEYMANN, H. The influence of alcohol on the sensory perception of red wines. **Food Quality and Preference**, v.8, n.1, p. 235–243, 2013.

KING, E. S.; STOUMEN, M.; BUSCEMA, F.; HJELMELAND, A.K.; EBELER, S.E.; HEYMANN, H., BOULTON, R.B. Regional sensory and chemical characteristics of Malbec wines from Mendoza and California, **Food Chemistry**, v. 143, p.256–267, 2014.

LAGO-VANZELA, E. S., REBELLO, L. P. G., RAMOS, A.M., STRINGHETA, P. C., DA-SILVA, R., GÁRCIA- ROMERO, E., GÓMEZ-ALONSO, S.; HERMOSÍN-

GUTIÉRREZ, I. Chromatic characteristics and color-related phenolic composition of Brazilian young red wines made from the hybrid cultivar BRS-Violeta (“BRS-Rúbea” × “IAC1398-21”). **Food Research International**, v.54, n.1, p.33–43, 2013.

LAWLESS, H.T.; HEYMANN, H. Sensory Evaluation of Food: Principles and Practices. **Springer**, New York, 2010.

LEE, S.J.; UMANO, K.; SHIBAMOTO, T.; LEE, K.G. Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties. **Food Chemistry**, v.91, n.1, p. 131-137, 2005.

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. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p.1186-1189, 2010.

LIMA, D. B.; AGUSTINI, B. C.; SILVA, E.G.; GAENSLY, F.; CORDEIRO, R.B.; FÁVERO, M. L.D.; BRAND, D.; MARASCHIN, M.; BONFIM, T. M.B. Evaluation of phenolic compounds content and in vitro antioxidant activity of red wines produced from *Vitis labrusca* grapes. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 31, n. 3, p. 793-800, 2011.

LUCENA, A.P.S.; NASCIMENTO, R.J.B.; MACIEL, J.A.C; TAVARES, J.X.; BARBOSA-FILHO, J.M..OLIVEIRA, E.J. Antioxidant activity and phenolics content of selected Brazilian wines. **Journal of Food Composition and Analysis**.v.23, n.1, p. 30-36, 2010.

MALOVANÁ, S.; GARCÍA-MONTELONGO, F.J.; PÉREZ, J.P.; RODRÍGUEZ-DELGADO, M.A. Optimisation of sample preparation for the determination of trans-resveratrol and other polyphenolic compounds in wines by high performance liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v.428, n.4, p. 245-253, 2001.

MANFROI, L.; MIELE, A.; RIZZON, L.A.; BARRADAS, C.I.N. Composição físico-química do vinho Cabernet Franc proveniente de videiras conduzidas no sistema de lira aberta. **Food Science and Technology (Campinas)**, v.26, n. 2, p. 290-296, 2006.

MARQUEZ, A.; SERRATOSA, M.P.; LOPEZ-TOLEDO, A.; MERIDA, JULIETA. Colour and phenolic compounds in sweet red wines from Merlot and Tempranillo grapes chamber-dried under controlled conditions. **Food Chemistry**, v.130, n.1, p. 111-120, 2012.

MELLO, L. M. R. Produção e comércio mundial de vinhos. **Artigo Técnico Embrapa uva e vinho**, 2003. Disponível em: < <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos> > Acesso em: 10 nov.2014.

MENG, J. F.; XU, T.F.; QIN, M.Y.; ZHUANG, X.F; FANG, Y.L.; ZHANG, Z.W. Phenolic characterization of young wines made from spine grape (*Vitis davidii* Foex) grown in Chongyi County (China), **Food Research International**, v. 49, n. 2, p. 664-671, 2012.

MONAGAS, M., NÚÑEZ, V., BARTOLOMÉ, B., & GÓMEZ-CORDOVÉS, C. Anthocyanin derived pigments in Graciano, Tempranillo, and Cabernet Sauvignon wines produced in Spain. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.54, p. 163–169, 2003.

MONTEALEGRE, R. R., PECES, R. R., VOZMEDIANO, J. L. C., GASCUEÑA, J. M., & ROMERO, E. G. Phenolic compounds in skins and seeds of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, n.6, p. 687–693, 2006.

MORAES, V.; LOCATELLI, C. Vinho: uma revisão sobre a composição química e benefícios a saúde. **Evidência**, v. 10, n. 2, p. 57-68, 2010.

MOREIRA, N.; MEIRELES, S.; BRANDÃO, T.; PINHO, P. G. Optimization of the HS-SPME–GC–IT/MS method using a central composite design for volatile carbonyl compounds determination in beers. **Talanta**, v.117, p.523-531, 2013.

MOSKOWITZ, H. R. **Product testing and sensory evaluation of foods**. Westport: Food & Nutrition Press, 605, 1983.

NIXFORD, S.L, HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Brazilian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel: Phenolic composition and antioxidant capacity. **Analytica Chimica Acta**, v.659, n. 1-2, p. 208-215, 2010.

NOBLE, A.C.; ARNOLD, J.; BUECHSENSTEIN, A.; LEACH, E.J., SCHMIDT, J.O. STEKRN, P.M. Modification of a Standardized System of Wine Aroma Terminology. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 38, n. 1, p. 143-146, 1987.

NOGUEROL-PATO, R.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, R.M.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; CANCHO-GRANDE, B.; SIMAL-GÁNDARA, J. Influence of tebuconazole residues on the aroma composition of Mencía red wines. **Food Chemistry**, v. 124, n.4, p. 1525-1532, 2011.

OLIVEIRA, L. C.; SOUZA, S. O.; MAMEDE, M. E.O. Avaliação das características físico-químicas e colorimétricas de vinhos finos de duas principais regiões vinícolas do Brasil. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v.70, n. 2, p. 158-167, 2011.

PEYNAUD, N.; BLOUIN, J. O gosto do vinho. O grande livro da prova, Litexa Editora, Lda, Lisboa, 1997.

PETROZZIELLO, A.; BORSA, D.; GUAITA, M.; GERBI, V.; BOSSO, A. Quantification by solid phase micro extraction and stable isotope dilution assay of norisoprenoid compounds in red wines obtained from Piedmont rare varieties **Food Chemistry**, v. 135, n. 4, p. 2483-2489, 2012.

PRIOR, R.L.; HOANG, H.; GU, L. Assays for hydrophilic and lipophilic antioxidant capacity (oxygen radical absorbance capacity (ORAC FL)) of plasma and other biological and food samples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 11, p. 3273-3279, 2003.

PUERTOLAS, E., HERNANDEZ-ORTE, P., SLADANA, G., ALVAREZ, I., & RASO, J. Improvement of winemaking process using pulsed electric fields at pilot-plant scale. Evolution of chromatic parameters and phenolic content of Cabernet Sauvignon red wines. **Food Research International**, v. 43, n. 3, p. 761–766, 2010.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICEEVANS, C. Antioxidant activity applying na improved ABTS radical cationdecolorization assay. **Free Radical Biology Medicine**, v.26, p.1231-1237, 1999.

RIBÉREAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D. **Handbook of Enology: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments**. 2. ed. England: John Wiley& Sons, v.2, 2006.

RIZZON, L.A.; MIELE, A.; MENEGUZZO, J. Avaliação da uva cv. Isabel para elaboração de vinho tinto. **Food Science and Technology (Campinas)**, v.20, n. 1, p. 115-121, 2000.

RIZZON, L.A.; MIELE, A. Avaliação da cv. Tannat para elaboração de vinho tinto. **Food Science and Technology (Campinas)**, v.24, n.2, p.223-229, 2004.

RIZZON, L.A.; MIELE, A. Efeito da safra vitícola na composição da uva, do mosto e do vinho Isabel da Serra Gaúcha, Brasil. **Ciência Rural**, v.36, n. 3, p.959-964, 2006.

ROBINSON, A.L., BOSS,P.K., SOLOMON, P.S., TRENGOVE, R.D.; HEYMANN, H., EBELER,S.E.2014. Origins of Grape and Wine Aroma.Part1.Chemical Components and Vinicultural Impacts. **American Journal of Enology and Viticulture**. v.65, p.1, 2014 a.

ROBINSON, A.L.; BOSS, P.K.; SOLOMON, P.S.; TRENGOVE, R.D.; HEYMANN, H.; EBELER, S.E. Origins of Grape and Wine Aroma. Part 2. Chemical and Sensory Analysis. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 65, n.1, p. 25-42, 2014 b.

ROESLER, R. Estudo de frutas do Cerrado brasileiro para avaliação de propriedade funcional com foco na atividade antioxidante. **Tese**, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.2007.

ROMBALDI, C.V., BERGAMASQUI, M., LUCCHETTA, L., ZANUZO, M., SILVA, J.A. Produtividade e qualidade de uva, cv. Isabel, em dois sistemas de Produção. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 26, n. 1, p. 89-91, 2004 a.

SAGRATINI,G.; MAGGI,F.; CAPRIOLI, G.; CRISTALLI,G.; RICCIUTELLI,M.; TORREGIANI, E.; VITTORI,S. Comparative study of aroma profile and phenolic content of Montepulciano monovarietal red wines from the Marches and Abruzzo regions of Italy using HS-SPME–GC–MS and HPLC–MS . **Food Chemistry**, v. 132, n.3, p. 1592 -1599, 2012.

SÁNCHEZ-PALOMO, E., DÍAZ-MAROTO, C., PÉREZ-COELLO, S. Rapid determination of volatile compounds in grapes by HS-SPME coupled with GC–MS. **Talanta**, v.66, n. 5, p.1152–1157, 2005.

SANTANA, M. T.A.; SIQUEIRA, H. H.; REIS, K. C.; LIMA, L. C. O.; SILVA, R. J. L. Caracterização de diferentes marcas de sucos de uva comercializados em duas regiões do Brasil. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 3, p. 882-886, 2008.

SCARPARE, F.V.; ANGELOCCI, L. R.; FILHO, J. A. S.; SILVA, J.Q.; RODRIGUES, A. Determinação de índices biometeorológicos da videira 'Niagara Rosada' (*Vitis labrusca* L.) poda, em diferentes épocas. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 35, n. 3, p.782-789, 2013.

SLAGHENAUFI, D.; PERELLO, M.C.; MARCHAND-MARION, S.; TEMPERE, S.; REVEL, G. Quantitative solid phase microextraction – Gas chromatography mass spectrometry analysis of five megastigmatrienone isomers in aged wine. **Analytica Chimica Acta**, v.813, p. 63-69, 2014.

SOARES, M.; WELTER, L.; KUSKOSKI, E. M.; GONZAGA, L.; FETT, R. Compostos fenólicos e atividade antioxidante da casca de uvas Niágara e Isabel. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 30, n. 1, p. 059-064, 2008.

STATSOFT INC. **Statistica data analysis system version 5.0**. Tulsa: Statsoft Inc., 2001.

STONE, H.S.; SIDEL, J.L.; OLIVER, S.; WOOSLEY, A.; SINGLETON, R.C. Sensory Evaluation by Quantitative Descriptive Analysis. **Food Technology**, v. 28, p. 24-34, 1974.

SOUZA, G. G.; MENEGHIN, L. O.; COELHO, S. P.; MAIA, J. F.; SILVA, A. G. 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.

TAO, Y.; LI, H.; WANG, H.; ZHANG, L. Volatile compounds of young Cabernet Sauvignon red wine from Changli County (China). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, n.8, p. 689-694, 2008.

TAVARES, S.C.C.H., LIMA, V.C. A indicação geográfica da uva de São Vicente Ferrer e Macaparana – PE a partir das pesquisas da Embrapa. **Circular Técnica Embrapa**, ISSN 1517-5146, 2009.

UNIÃO BRASILEIRA DE VITIVINICULTURA – UVIBRA. Dados Estatísticos de 2006. Disponível em: <http://www.uvibra.com.br/dados_estatisticos.htm> Acesso em: 02 de fev. 2015.

VITRAC, X.; BORNET, A. L.; VANDERLINE, R.; VALLS, J.; RICHARD, T.; DELAUNAY, J.C.; RILLON, J. M.M. & TEISSEÄDRE, P.L. Determination of Stilbenes (δ -viniferin, trans-astringin, trans-piceid, cis- and trans-resveratrol, ϵ -viniferin) in Brazilian Wines. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.53, n.14, p. 5664-5669, 2005.

WATERHOUSE, A., L. Wine Phenolics. **Annals of the New York Academy Sciences**, v.957, p. 21- 36, 2002.

WELDEGERIS, B.T.; VILLIERS, A.; MCNEISH,C.; SEETHAPATHY,A.M.; GÓRECKI, T.;CROUCH, A.M. Characterisation of volatile components of Pinotage wines using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GC x GC-TOFMS). **Food Chemistry**, v.129, n. 1, p.188-199, 2011.

WELKE,J. E.; MANFROI, V.; ZANUS, M.; LAZAROTTO, M.; ZINI, C. A. Characterization of the volatile profile of Brazilian Merlot wines through comprehensive two dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1226, p.124– 139, 2012.

WELKE, J. E., MANFROI,V., ZANUS,M., LAZAROTTO, M., ZINI,C. A.Characterization of the volatile profile of Brazilian Merlot wines through comprehensive two dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, 1226, 124– 139. 2013.

ZANUS, M.C.; PEREIRA, G.E. Degustação de vinhos e espumantes. **Informe Agropecuário**, Vinhos finos: rumo à qualidade, v. 27, p. 126-132, 2006.

ZHANG M.; QIUHONG, P.;YAN, G.; CHANGQING, D. Using headspace solid phase micro-extraction for analysis of aromatic compounds during alcoholic fermentation of red wine. **Food Chemistry**, v.125, n. 2, p. 743–749, 2011.

ZHISHEN, J.; MENGCHENG, T.; JIANMING, W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. **Food Chemistry**, v. 64, n.4, p. 555–559, 1999.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

ARTIGO 1

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE VINHOS TINTOS SECOS PRODUZIDOS
A PARTIR DA CULTIVAR ISABEL (*Vitis Labrusca*): PARÂMETROS FÍSICO-
QUÍMICOS, COMPOSIÇÃO DE FENÓLICOS E ATIVIDADE
ANTIOXIDANTE**

Avaliação da qualidade de vinhos tintos secos produzidos a partir da cultivar Isabel (*Vitis labrusca*): Parâmetros físico-químicos, composição de fenólicos e atividade antioxidante

Resumo

Os vinhos produzidos a partir de variedades não *Vitis vinífera* têm grande importância econômica no Brasil e representam mais de 80% da produção nacional, sendo a cultivar Isabel a mais utilizada para a produção. O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade de vinhos tintos secos, sendo três vinhos comerciais (IsB, IsSC e IsBb) proveniente da Região Sul, de vinícolas de tradição na produção de vinho de uva Isabel, e um vinho (IS) produzido em pequena propriedade, através da agricultura familiar no Nordeste do Brasil. Foram avaliados os parâmetros exigidos pela Legislação Brasileira e quantificados os parâmetros químicos de compostos fenólicos, ácidos orgânicos, antocianinas e a capacidade antioxidante de amostras de vinho tinto com uva Isabel. O vinho tinto proveniente da agricultura familiar (IS) apresentou apenas dois parâmetros (teor alcoólico, açúcares) que não atendem com a legislação brasileira. Diferenças significativas foram observadas ($p < 0,05$) no teor de compostos fenólicos, flavonóides, atividade antioxidante, antocianinas e parâmetros de cor entre o vinho (IS) e os vinhos IsB, IsSC e IsBb; sendo que estes últimos destacaram-se por apresentar maiores concentrações destes compostos. No entanto, apenas o vinho IS possui o ácido Trans-cinâmico em sua composição de ácidos fenólicos, e que a presença deste ácido provavelmente influenciou na maior capacidade antioxidante deste vinho frente ao radical DPPH. As análises estatísticas demonstraram correlações significativas entre atividade antioxidante e entre alguns dos compostos fenólicos identificados. As diferenças verificadas nos vinhos, confirma a influência da região de vinificação das amostras e dos varietais que compõe cada vinho; no entanto nota-se o potencial de qualidade do vinho da agricultura familiar (Nordeste do Brasil), mas ainda necessita de algumas melhorias no processo de produção.

Palavras-chaves: uvas americanas, antioxidantes, bebida fermentada, enologia, legislação.

1. Introdução

No Brasil existem diversas vitiviniculturas cada uma com sua realidade climática, fundiária, tecnológica e mercadológica. Estas viniculturas estão divididas em pólos: aqueles com característica de regiões temperadas, ou seja, aqueles que possui um período de repouso invernal definido (Região Sul e Sudeste, sendo representada pela Serra Gaúcha e estado de São Paulo, respectivamente); pólos em áreas subtropicais onde geralmente a videira é cultivada com dois ciclos por ano, e estes são determinados em função de um período de temperaturas mais baixas no qual há risco de geadas (Região Sul, principalmente no estado do Paraná, com predominância de produção de vinhos de uvas finas); e pólos de viticultura tropical onde é possível a realização de podas sucessivas, com dois e meio a três ciclos vegetativos por ano (SCARPARE et al., 2013). No Nordeste destaca-se a Região do Vale do São Francisco, situada no trópico semi árido brasileiro, como a principal região vitícola tropical do Brasil.

Enfatiza-se que a produção de vinho brasileiro destaca-se pela utilização de cultivares não-vinífera, principalmente pertencentes à espécie *Vitis labrusca*; sendo a cultivar Isabel a principal uva desta variedade (Biasoto et al., 2014). No ano de 2013, a produção brasileira de vinho de mesa foi de aproximadamente 246,30 milhões de litros, deste total 80,3% eram de vinhos de mesa da espécie *Vitis labrusca*, com destaque para a Região Sul que detém mais de 90% da produção brasileira de vinhos (Biasoto et al., 2014; Castilhos, Silva e Del Bianchi, 2012).

No Nordeste do Brasil a produção de uva é caracterizada principalmente pelo cultivo da uva Isabel com destaque para produção em pequena propriedade, através da agricultura familiar e produção de vinhos comuns. 'Isabel' é uma cultivar pertencente a espécie *Vitis labrusca*, é uma uva tinta, muito rústica e altamente fértil, proporcionando colheitas abundantes com poucas interferências de manejo (Assis et al., 2011).

Ao contrário do pensamento tradicional, a busca por produtos diferenciados ligados à identidade regional tem provado ser uma excelente estratégia de comércio nacional e internacional. Dentro deste segmento de mercado, como citado anteriormente, os vinhos de mesa já atingiram grande valorização no Brasil com cifras superiores a 80% da produção nacional (Lago-Vanzela et al., 2013, Nixford e Hermosín-Gutierrez, 2010).

Estudos sobre a qualidade físico-química e capacidade antioxidante de vinhos tintos produzidos com uva Isabel ainda são poucos. Dentre os estudos encontrados cita-se: Rizzon, Miele e Meneguzzo (2000) que avaliaram a uva Isabel para a elaboração de

vinho tinto; Rizzon e Miele (2006) que verificaram o efeito da safra na composição do mosto e do vinho uva Isabel; Biasoto et al. (2014) e Biasoto et al. (2010) que exploraram a qualidade sensorial, preferência do consumidor, bem como a caracterização físico-química de vinhos provenientes de *Vitis labrusca* e suas uvas híbridas, incluindo a cultivar Isabel. Apenas Nixford e Hermosín-Gutiérrez (2010) avaliou o perfil de antocianinas e a atividade antioxidante em vinhos Isabel. Enfatiza-se que todos estes artigos publicados envolveram estudos com uva e vinhos produzidos na Região Sul e Sudeste do Brasil.

Considerando-se o potencial de produção de vinho de mesa de Isabel da Região Nordeste, associado à falta de estudo sobre a qualidade físico-química do vinho desta região, o objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade de vinhos tintos produzidos a partir da cultivar Isabel oriundos da região Nordeste, sendo este produzido em pequena propriedade, através da agricultura familiar, comparando-o com aqueles produzidos na Região Sul, a qual já detém tradição na produção de vinhos de mesa. Neste contexto foram avaliados os parâmetros exigidos pela legislação brasileira (JusBrasil, 2014), e quantificados os parâmetros químicos de compostos fenólicos, ácidos orgânicos, antocianinas e a capacidade antioxidante dos vinhos.

2. Material e Métodos

2.1 Amostras de Vinhos

Quatro amostras de vinho tinto seco elaborados a partir de uvas Isabel da safra de 2012/2013 foram investigadas (Tabela 1). Três amostras (IsB, IsSC, IsBb) foram adquiridas em Supermercado do Município de João Pessoa-PB, as quais são produzidas na Região Sul do Brasil, a quarta amostra (IS) foi proveniente do Vale do Siriji (Nordeste do Brasil) produzido em pequena propriedade, através da agricultura familiar. O número do lote de cada marca comercial foi idêntico em todas as garrafas indicando que os vinhos pertencentes a mesma marca foram engarrafados sob a mesma linha de processamento. Foram avaliados os parâmetros físico-químicos exigidos pela Legislação Brasileira, cor instrumental, fenólicos totais, flavonóides totais e antocianinas monoméricas, atividade antioxidante e ácidos orgânicos. Todas as amostras foram avaliadas em triplicata

Tabela 1: Caracterização das amostras de vinho tinto seco analisados, origem de produção e preço por garrafa.

Região	Códigos ¹	Varietais ²	Origem	Estado	Safra	Preço ³
Nordeste	IS	Isabel	Vale do Siriji	PE	2012/2013	7,00 (2,15)
	IsB	Isabel, Bordô	Serra Gaúcha	RS	2012/2013	8,65 (2,66)
Sul	IsSC	Isabel, Bordô, Seibel e Concord	Serra Gaúcha	RS	2012/2013	7,79 (2,40)
	IsBb	Isabel, Bordô	Serra Gaúcha	RS	2012/2013	8,45 (2,60)

¹ Codificação dos vinhos analisados; ² Varietais que compõem cada vinho analisado; ³Preço em R\$ de comercialização e entre parênteses preço em US\$ em volume de 750 mL.

2.2 Parâmetros físico-químicos exigidos pela Legislação Brasileira

Os vinhos foram submetidos às análises de determinação da densidade, grau alcoólico, acidez total, volátil e fixa, pH, açúcares redutores, extrato seco, extrato seco reduzido, cinzas, alcalinidade das cinzas, relação álcool em peso/extrato seco reduzido, dióxido de enxofre total, dióxido de enxofre livre, sulfatos e cloretos nos vinhos, através de método físico-químicos estabelecidos pela legislação vigente do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento-MAPA (Brasil, 2005).

2.3 Avaliação Instrumental da cor

As medidas dos parâmetros de colorimétricos foram feitas em colorímetro portátil Konica Minolta (Osaka, Japão) modelo CR400 após calibração com placa de porcelana. As amostras foram dispostas em cubeta de vidro de 2 mm de espessura, onde ocorreu as leituras. O espaço de cor adotada foi o do sistema CIELAB, onde neste sistema o L* representa luminosidade, 0 (preto) ao 100 (branco), o a* é a coordenada de cor que varia + a (vermelho) e – a (verde) e o b* outra coordenada de cor que varia do +b (amarelo) para o – b (azul). Também foi determinada a coordenada C* que representa a cromaticidade, e o h que é o parâmetro que identifica a tonalidade da cor.

2.4 Determinações Espectrofotométricas dos vinhos com uva Isabel

2.4.1 Determinações de fenólicos totais, flavonóides totais e antocianinas monoméricas

Os fenólicos totais foram dosados pelo método de Folin-Ciocalteu, proposto por Roesler et al. (2007). Para a quantificação de fenóis totais do vinho foi construída uma curva padrão preparada com ácido gálico (Sigma, Brasil) e expressa como mg equivalentes de ácido gálico (EAG) por litro da amostra.

O método proposto por Zhishen et al. (1999) foi utilizado para a determinação de flavonóides totais. A quantificação de flavonóides totais da amostra foi realizada por meio de curva padrão preparada com catequina (Sigma, Brasil) e expressa como equivalentes de catequina.

As antocianinas monoméricas foram determinadas pelo método do pH diferencial (Current Protocols in Food Analytical Chemistry, 2006). O cálculo para o valor da absorbância das diluições foi realizado através da Equação 1.

Equação 1: Cálculo para o valor da absorbância das diluições realizadas nos vinhos.

$$A = (A_{\lambda_{\text{vis-max}}} - A_{700})_{\text{pH } 1,0} - (A_{\lambda_{\text{vis-max}}} - A_{700})_{\text{pH } 4,5}$$

A concentração de antocianinas monoméricas na amostra original foi calculada através da Equação 2, onde PM é o peso molecular da cianidiana-3-glicosídeo (PM= 449,2), FD é o fator de diluição, e ϵ é a absortividade molar (26900 mol/L).

Equação 2: Cálculo da concentração de antocianinas monoméricas na amostra original.

$$\text{Antocianinas monoméricas (mg/L)} = (A \times \text{PM} \times \text{FD} \times 1000) / (\epsilon \times 1)$$

2.4.2 Atividade Antioxidante

Os ensaios de DPPH (redução do radical 2,2-difenil-1-picrylhidrazil) foram realizadas de acordo com Roesler *et al.* (2007) com algumas modificações. As absorbâncias a 517nm de amostras, padrões e espaços em branco foram determinados após exatamente 30 min. Trolox foi utilizado como um padrão e a capacidade antioxidante foi expressa em $\mu\text{Mequivalente Trolox (TE) L}^{-1}$.

A Capacidade Antioxidante Equivalente a Trolox (TEAC) - Captura do radical 2,2-azino-bis(3-etilbezotiazolina)-6-ácido sulfônico (ABTS•+) foi determinada conforme método descrito por Re *et al.* (1999). A amostra foi preparada em água destilada na concentração de 10 µL/mL. A leitura da absorbância das amostras e do branco foi realizada a 734 nm. O resultado foi expresso em valores TEAC, definido em µM de equivalentes de Trolox.L⁻¹.

Para os ensaios de ORAC, os procedimentos foram baseados no método de Prior *et al.*(2003); Dávalos *et al.*(2004). AAPH foi utilizado como um gerador de radical peróxido, Trolox como um padrão. Todas as leituras são feitas através do leitor de microplacas (96 poços) NOVOstar (BMG Labtech®, Offenburg, Germany), acompanhado com o Software de análise de dados *MARS Data Analysis* versão 1.3 (BMG Labtech®, Offenburg, Germany). A intensidade de fluorescência (485nmEx/ 520nmEm) foi verificada a cada ciclo de 60 segundos, durante 80 ciclos em leitor de microplacas. O mesmo procedimento foi adotado para os padrões de referência. Para cada leitura foi preparada uma curva padrão de Trolox específicas para a avaliação da fração hidrofílica, seguida de diluições apropriadas. O valor final ORAC foi calculada a partir da área de líquido sob a curva de decaimento de fluorescência e expressa em µM equivalente Trolox (TE) L⁻¹.

2.5 Determinações cromatográficas de vinhos com uva Isabel

2.5.1 Quantificação de compostos fenólicos

Para uma melhor identificação dos compostos fenólicos foi realizada uma extração prévia, de acordo com Malovaná *et al.* (2001). A separação e quantificação dos compostos fenólicos ocorreu em sistema HPLC (LC-20 AT Shimadzu Corporation, Japão), equipado com coluna C18 (25 cm x 4,6 mm x 5µm Vydac, 218 TP) e detector de rearranjo de diodo. A eluição das amostras foi em sistema gradiente constituído de solvente A (ácido acético a 2% v/v) e solvente B (acetonitrila:metanol 2:1 v/v). O sistema gradiente iniciou-se a partir de 90% de A a 0 minutos a 80% de A em 10 minutos, 70% de A em 15 min, 60% de A em 25 min, 50% de A em 30-40 min, 75% A a 42 min, e 90% de A em 44 min. O fluxo de eluição foi de 1 mL/min, a temperatura da coluna foi mantida a 25 °C e o volume de injeção da amostra foi de 20 µL. Os picos dos compostos fenólicos foram monitorados a 280 nm.

2.5.2 Determinação dos ácidos orgânicos

Os ácidos orgânicos presentes no vinho tinto foram determinados injetando 20 μ L da amostra filtrada em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (VARIAN, Waters 2690, Califórnia, USA), equipado com sistema binário de solventes, válvula "Rheodyne" com alça de 20 μ L; acoplado com uma coluna AgilentHi-Plex H (7,7 x 300mm, 8 μ), a uma temperatura de 65 °C, detector por conjunto de diodos (VARIAN 330), em comprimentos de onda de 220 a 275 nm, sistema de bombeamento com configuração de gradiente em alta pressão (VARIAN 230) e Software de processamento GALAXIE Chromatography Data System. A fase móvel utilizada foi ácido sulfúrico a 0,009 M, a um fluxo de 0,7 mL/min. O tempo de duração da corrida foi de 30 minutos. A quantificação dos ácidos orgânicos foi realizada mediante a injeção de uma curva padrão.

2.6 Análise Estatística

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente por ANOVA e teste de médias de *Tukey* ao nível de 5% de significância, utilizando o programa estatístico computacional Statistica 5.0 (StatSoft Inc., 2001). Os dados também foram submetidos a análise de Correlação de Pearson através Programa GraphPad Prism 6.0.

3. Resultados e Discussões

3.1. Qualidade físico-química de vinhos tintos produzidos a partir da uva Isabel

As amostras produzidas na Região Sul (IsB, IsSC e IsBb) apresentaram-se de acordo com os limites preconizados pela legislação Brasileira para vinhos (JusBrasil, 2014); no entanto, o vinho da Região Nordeste (IS) não atendeu aos parâmetros de teor alcoólico e açúcares redutores (Tabela 2). Paralelamente, observou-se que o vinho IS diferiu estatisticamente ($p < 0,05$) dos vinhos comerciais quanto aos parâmetros de teor alcoólico, pH, acidez total e fixa, extrato seco, relação álcool em peso por extrato seco reduzido, açúcares redutores, cinzas e dióxido de enxofre total e livre. A diferença observada entre as amostras de vinhos para estas determinações pode ser pressuposta pela diferença no processo de vinificação, além da região e da utilização de outras diferentes espécies de uvas para a elaboração dos vinhos da Região Sul (Castilhos e Bianchi, 2011).

Enfatiza-se que o elevado teor alcoólico (17,1%), de açúcares redutores (7,36 g. L⁻¹) e de EST (35,76 g. L⁻¹) encontrados no vinho IS provavelmente resultou da falta de controle no estágio de maturação das uvas, no processo fermentativo e principalmente da

falta do uso correto da chaptalização. Sabe-se que o EST relaciona com percepção sensorial de ‘corpo’ e este parâmetro é aumentado conforme a quantidade de açúcares acrescentados ao mosto durante a fermentação (chaptalização) (Oliveira, Souza e Mamede, 2011).

A faixa de pH nas amostras variou de 3,31(IS) a 3,99 (IsBb), observando-se que o valor mais baixo de pH foi detectado também no vinho IS, justificando-se mais uma vez a falta de controle no processo de produção, com possível indicação de contaminação bacteriana (Mota et al., 2009).

No que se refere aos níveis de SO_2 , os vinhos tintos não ultrapassaram o limite máximo de $0,35 \text{ g. L}^{-1}$ fixado na legislação. O SO_2 é usado como conservante, agindo como agente antimicrobiano e antioxidante na produção de vinhos. Relatos indicam sua associação a processos alérgicos na produção de vinhos (Danilewics, 2007). Um resultado importante, refere-se a baixa concentração de SO_2 , ($0,01 \text{ g. L}^{-1}$) apresentada no vinho IS, o que indica a não utilização deste conservante na elaboração da bebida. O SO_2 presente provavelmente pode ter sido proveniente de contaminação de bactérias ou pela presença SO_2 residual proveniente do açúcar adicionado durante a chaptalização, mas esta concentração pode não ter prejudicado a qualidade deste vinho.

Tabela 2: Caracterização físico-química e química de vinhos tintos produzidos com uva Isabel (parâmetros exigidos pela Legislação Brasileira).

Parâmetros	IS	IsB	IsSC	IsBb	Legislação
Densidade a 20 °C	0,9896 ^b	0,9962 ^c	0,9935 ^{a, b}	0,9943 ^{a, b}	
Teor Alcoólico 20°C	17,1 ± 0,06 ^a	10,6 ± 0,06 ^b	10,1 ± 0,06 ^c	10,1 ± 0,06 ^c	9,0 a 14 °GL
pH	3,31 ± 0,01 ^a	3,75 ± 0,04 ^c	3,56 ± 0,01 ^b	3,99 ± 0,0 ^c	
Acidez Total (meq.L ⁻¹)	97,67 ± 0,58 ^a	79,33 ± 0,58 ^c	70 ± 1,0 ^d	88 ± 1,0 ^b	40 a 130
Acidez Volátil (meq. L ⁻¹)	19,0 ± 1,0 ^a	16,67 ± 1,53 ^a	15,33 ± 1,53 ^a	17,0 ± 1,73 ^a	Máx 120
Acidez Fixa (meq. L ⁻¹)	78 ± 1,15 ^a	62 ± 1,15 ^c	56 ± 2,31 ^d	69 ± 0,58 ^b	
Extrato seco (g. L ⁻¹)	35,67 ± 1,75 ^a	27,31 ± 1,61 ^b	26,14 ± 0,15 ^b	28,80 ± 0,47 ^b	
Extrato seco reduzido (g. L ⁻¹)	29 ± 1,93 ^a	24,27 ± 1,58 ^{b, c}	23,37 ± 0,18 ^c	27,36 ± 1,47 ^{a, b}	
Relação Álcool em peso/ ESR	3,69 ± 0,26 ^a	2,88 ± 0,02 ^b	2,19 ± 0,15 ^c	2,65 ± 0,17 ^b	Máx 4,8
Açúcares Redutores (g. L ⁻¹)	7,36 ± 0,43 ^a	4,00 ± 0,03 ^c	3,77 ± 0,01 ^c	2,44 ± 0,02 ^b	Máx 4,0
Cinzas (g. L ⁻¹)	1,66 ± 0,08 ^c	2,13 ± 0,07 ^b	2,59 ± 0,09 ^a	2,39 ± 0,08 ^a	Min 1,5
Alcalinidade das cinzas (g. L ⁻¹)	0,02 ± 0,83 ^c	0,02 ± 0,23 ^{b, c}	0,04 ± 0,46 ^a	0,03 ± 0,69 ^{a, b}	Max 1,0
Sulfatos (g. L ⁻¹)*	< 0,7	< 1,0	< 1,0	< 1,0	Max 1,2
Dióxido de enxofre livre (mg.L ⁻¹)	4,69 ± 0,74 ^c	22,19 ± 0,74 ^a	19,2 ± 1,28 ^{a, b}	17,07 ± 1,96 ^b	
Dióxido de enxofre total (g. L ⁻¹)	0,01 ± 0,60 ^d	0,07 ± 2,41 ^b	0,06 ± 1,21 ^c	0,07 ± 1,21 ^a	Máx 0,35
Cloretos (g. L ⁻¹)	0,007 ± 3,38 ^b	0,02 ± 3,38 ^{a, b}	0,02 ± 3,38 ^a	0,01 ± 5,85 ^{a, b}	Máx 0,20

Medias ± desvio padrão seguidas por letras iguais nas mesmas linhas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey; ESR: Extrato seco reduzido;

Legislação: Decreto 8198/14 n° 8.198, 20 fevereiro de 2014 da república Federativa do Brasil-JusBrasil; * Método semi-quantitativo - Teste aproximativo de Marty.

IS (Vinho Isabel), IsB (Vinho Isabel e Bordô), IsSC (Vinho Isabel, Bordô, Seibel e Concord), IsBb (Isabel e Bordô)

3.2 Compostos Fenólicos, Flavonóides, Antocianinas e Capacidade Antioxidante de vinhos tintos com uva Isabel

Na Tabela 3 estão apresentadas as concentrações de compostos fenólicos totais, flavonóides totais, antocianinas monoméricas e capacidade antioxidante dos vinhos tinto de mesa. Verificou-se que o vinho IS (Região Nordeste) diferiu estatisticamente ($p < 0,05$) dos vinhos da Região Sul (IsB, IsSC e IsBb) no que se refere aos teores destes compostos e suas atividades antioxidantes, cujos valores foram mais reduzidos no vinho IS. Em geral observa-se que o vinho

Os valores encontrados para o teor de fenólicos totais nos vinhos variaram de 811,69 a 846,90 mg EAG. L⁻¹, os quais se encaixam na faixa de valores reportados por Amerine e Ough (1980) em vinhos tintos. A composição fenólica do vinho depende do tipo de uva usada para vinificação, extração do suco, processo de vinificação e de reações químicas que ocorrem durante o envelhecimento (Granato, Katayama e Castro, 2011), as diferenças encontradas refletem o efeito destes fatores.

Maior teor de flavonóides totais foi encontrado no vinho IsSC (824, 92 mg CAT. L⁻¹), o qual foi superior ($p < 0,05$) aos demais vinhos analisados. Os flavonóides são responsáveis pelo sabor e adstringência de vinhos (Ali et al, 2010; Abe et al., 2007).

O reduzido teor de antocianinas no vinho IS (15,35 mg.L⁻¹) provavelmente resultou da desnaturação deste pigmento por ação do etanol, uma vez que detectou-se neste vinho o maior grau alcoólico (17,1 %) e menor valor de pH (3,31). De acordo com Griz et al. (2013) as antocianinas também são efetivos agentes antioxidantes, observando-se que a composição das antocianinas em uvas tintas varia com a espécie, cultivar, maturação, condições sazonais e nível de radiação solar.

Tabela 3: Quantificação de compostos fenólicos, flavonóides, antocianinas e atividade antioxidante (por métodos espectrofotométricos e cromatográficos) em vinhos tintos produzido a partir da cultivar Isabel.

Composto		IS ¹	IsB ¹	IsSC ¹	IsBb ¹
Fenólicos totais ²		811,69±2,61 ^d	837,28±0,15 ^b	846,90± 1,88 ^a	830,51±3,52 ^c
Flavonóides totais ³		52,69±2,30 ^d	824,92±9,35 ^a	453,49±11,47 ^c	590,79±11,48 ^b
Antocianinas ⁴		15,35±5,48 ^d	196,07±5,54 ^b	88,76±6,67 ^c	258,88±8,84 ^a
Composto	Classe	IS	IsB	IsSC	IsBb
Ác. Protocatéico	Ác. Fenólico	10,51±0,09 ^c	35,00±4,50 ^b	36,50±1,55 ^b	52,20±5,80 ^a
Ác. <i>p</i> -hidroxibenzóico	Ác. Fenólico	25,40±0,73 ^b	34,67±3,51 ^a	36,50±2,04 ^a	34,00±4,00 ^a
Ác. Salicílico	Ác. Fenólico	6,60±0,22 ^a	4,77±1,16 ^{a,b}	3,44±0,47 ^c	4,80±0,45 ^{a,b}
Ác. Siringíco	Ác. Fenólico	0,22±0,01 ^c	0,74±0,05 ^b	1,43±0,30 ^a	1,31±0,07 ^a
Ác. Gentístico	Ác. Fenólico	49,62±4,96 ^c	72,86±3,25 ^b	111,33±7,41 ^a	76,77±1,51 ^b
Ác. Vanílico	Ác. Fenólico	1,83±0,02 ^a	nd	1,60±0,08 ^b	1,70±0,10 ^{a,b}
Ác. <i>p</i> -cumárico	Ác. Fenólico	3,11±0,08 ^b	3,84±0,99 ^b	14,22±2,84 ^a	5,14±0,92 ^b
Ác. Sinápico	Ác. Fenólico	2,08±0,48 ^a	1,48±0,29 ^a	2,00±0,57 ^a	1,51±0,05 ^a
Ác. Trans-cinâmico	Ác. Fenólico	0,62±0,27	nd	nd	nd
Ác. Caféico	Ác. Fenólico	0,90±0,08 ^b	1,00±0,35 ^b	3,32±0,49 ^a	1,29±0,03 ^b
Ác. Ferúlico	Ác. Fenólico	1,38±0,19 ^b	2,50±0,40 ^{a,b}	3,70±0,62 ^a	3,38±0,45 ^a

Ác. Elágico	Ác. Fenólico	0,25±0,03 ^b	0,20±0,01 ^b	0,22±0,01 ^b	0,34±0,03 ^a
Rutina	Flavonóide	3,55±0,15 ^b	3,03±0,81 ^{a,b}	6,18±0,60 ^a	1,80±0,11 ^c
Kampferol	Flavonóide	0,65±0,10 ^b	1,38±0,29 ^a	0,64±0,02 ^b	0,86±0,08 ^b
Miricetina	Flavonóide	8,50±1,14 ^b	18,95±9,45 ^b	45,50±0,41 ^a	49,00±1,00 ^a
Quercetina	Flavonóide	12,58±0,47 ^a	11,82±1,54 ^a	8,15±0,20 ^b	11,70±0,80 ^a
Catequina	Flavonóide	124,00±1,63 ^d	236,03±1,27 ^a	145,17±3,12 ^c	216,50±2,50 ^b
Resveratrol	Estilbeno	4,60±0,08 ^b	6,70±0,26 ^a	2,30±0,65 ^c	6,67±0,91 ^a
Ác. Tartárico	Ácido Orgânico ⁵	4,5±0,01 ^a	1,8±0,01 ^{a, b}	1,2±0,01 ^b	2,9±0,01 ^{a, b}
Ác. Málico	Ácido Orgânico	1,6±0,01 ^a	0,6±0,02 ^{a, b}	nd	0,3±0,02 ^{a, b}
Ác. Succínico	Ácido Orgânico	1,4±0,01 ^a	1,5±0,02 ^a	nd	1,6±0,03 ^a
Ác. Lático	Ácido Orgânico	2,7±0,01 ^a	1,1±0,01 ^b	1,2±0,01 ^b	1,5±0,01 ^b
Ác. Acético	Ácido Orgânico	0,2±0,01 ^a	nd	nd	nd
Atividade Antioxidante⁶					
ABTS		403,87± 0,01 ^c	629,41± 0,01 ^b	1420,47± 0,01 ^a	1419,07± 0,01 ^a
DPPH		54,69± 0,01 ^a	40,78± 1,56 ^b	44,57± 0,07 ^b	45,60± 0,09 ^b
ORAC		22859,02±1,51 ^c	39159,72±1,52 ^a	30882,33±1,51 ^b	38411,91±3,00

¹IS (Vinho Isabel), IsB (Vinho Isabel e Bordô), IsSC (Vinho Isabel, Bordô, Seibel e Concord), IsBb (Isabel e Bordô)

²Quantificado como mg Catequina.L⁻¹); ³Quantificado como mg .L⁻¹; ⁴Quantificado como mg. L⁻¹; ⁵ Quantificado como g.L⁻¹

⁶Resultados da atividade antioxidante são expressos µM TE*/ml (Equivalente TROLOX);

Medias ± desvio padrão seguidas por letras iguais nas mesmas linhas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

Através da análise cromatográfica de CLAE quantificou-se 18 compostos fenólicos e 5 ácidos orgânicos, sendo que dentre estes compostos 12 são ácidos fenólicos derivados dos ácidos benzóico e cinâmico, 5 são flavonóides e 1 o resveratrol, classificado como estilbeno. O resveratrol frequentemente é associado a reações antioxidantes, observando-se que foi encontrado no vinho tinto de uva Isabel em concentrações que variaram de 2,30 mg.L⁻¹ (IsSC) a 6,70 mg.L⁻¹ (IsB). O resveratrol é sintetizado na casca da uva, em vinhos os valores encontrados variam de 0,1 até 5,65 mg.L⁻¹ (Abe et al., 2007). É válido enfatizar que o conteúdo de resveratrol foi maior no IS (Nordeste) quando comparado ao vinho IsSC proveniente da Região Sul.

Dentre os ácidos fenólicos quantificados verificou-se que o ácido trans-cinâmico foi identificado apenas no vinho IS; que o ácido vanílico não foi identificado no vinho IsB; e que os ácidos protocatéico (10,51-52,20 mg.L⁻¹), p-hidroxibenzóico (25,40-36,50 mg.L⁻¹) e gentístico (49,62- 111,33 mg.L⁻¹) foram quantificados em maiores concentrações em relação dos demais ácidos fenólicos. Os ácidos fenólicos desempenham importante papel nas características sensoriais dos vinhos, eles são derivados dos ácidos benzóico e cinâmico. Os ácidos hidroxicinâmicos e seus ésteres tartárico estão envolvidos nas reações de escurecimento do mosto e do vinho, ou seja, influenciam na cor dos vinhos e são precursores de fenóis voláteis (Griz et al., 2013).

Dentre a classe dos flavonóides a catequina destacou-se por apresentar maior concentração e diferença significativa entre os vinhos, com valores variando numa faixa de 124,00 mg.L⁻¹ no vinho IS a 236,03 mg.L⁻¹ no vinho IsB. Vale citar que compostos flavonóides individuais, como a rutina, quercetina, miricetina, kampferol, compostos identificados nos vinhos deste estudo, são conhecidos por sua atividade antioxidante (Sagratini et al., 2012).

O vinho tinto IS (Região Nordeste) apresentou concentrações superiores ($p < 0,05$) de ácidos tartáricos, málico, láctico e acético em relação aos vinhos da Região Sul. No vinho tinto IsSC não foram detectados os ácidos orgânicos málico, succínico e acético.

O ácido tartárico é o ácido específico das uvas e dos vinhos, sua concentração nos vinhos varia de 2 a 8 g. L⁻¹ (Jackson, 2000). Este é um ácido forte que interfere diretamente no pH do vinho, corroborando com sua influência no valor do pH do vinho IS, que foi de 3,31, e conseqüentemente na presença das antocianinas. O ácido málico é considerado um ácido fraco e pouco resistente a oxidação e temperatura elevadas (Kliewer et al.,

1967). O ácido láctico é formado durante a fermentação malolática, com concentrações que variam de 1 a 3 g. L⁻¹ (Lima et al., 2010).

O ácido acético contribui para a fração volátil dos vinhos e foi apenas detectado no vinho IS (0,2 g.L⁻¹). Durante a fermentação alcoólica são produzidas pequenas quantidades de ácido acético, variando de 0,2 a 0,4 g. L⁻¹, em mgeral são originados devido a contaminação bacteriana (Amerine et al., 1967; Zoecklein et al., 1994).

A acidez define a estrutura e o equilíbrio do vinho, é dependente da concentração de ácidos como tartárico e málico e de menor escala da concentração de ácidos como láctico e acético (Lima, 2012). Maiores concentrações dos ácidos acético e láctico no vinho IS corrobora com os valores de acidez total (97,67 meq/L) e fixa (78 meq/L), que também destacaram-se no IS. Rizzon et al. (2000) relataram que a uva Isabel apresenta maior concentração de ácidos orgânicos na película em relação aos cultivares *Vitis vinífera*, possivelmente em decorrência da liberação dos ácidos orgânicos da película durante a maceração.

As maiores concentrações de compostos fenólicos, flavonóides e antocianinas encontrada nos vinhos da Região Sul (IsB, IsSC e IsBb) refletiram-se nas determinações da capacidade antioxidante, em relação aos métodos ABTS e ORAC, que foram superiores nestes vinhos, com variações de 629, 41 a 1420, 47 µM TE.ml⁻¹ e 30882,33 a 39159,72 µM TE ml⁻¹, respectivamente. No entanto, observou-se que o vinho tinto IS (Região Nordeste) mostrou-se com maior capacidade antioxidante frente ao radical DPPH (54, 69 µM TE ml⁻¹), fato este que pode ser explicado pela presença do ácido trans-cinâmico, o qual foi identificado apenas neste vinho. Nixford e Hermosín-Gutierrez (2010), avaliaram a atividade antioxidante de vinhos Isabel pelo método DPPH e apresentaram capacidade antioxidante de 26-63 µMTE ml⁻¹, em conformidade com os resultados do presente estudo.

3.5 Avaliação da cor

A Tabela 4 mostra os resultados de cor CIELAB dos vinhos tintos com uva Isabel. Todos os parâmetros, exceto a coordenada C* apresentaram diferença estatística entre o vinho da Região Nordeste com os vinhos da Região Sul.

Tabela 4: Parâmetros colorimétricos CIELAB em vinhos tintos produzido a partir da cultivar Isabel.

Parâmetros	IS	IsB	IsSC	IsBb
L*	30,75±0,92 ^a	21,92±0,52 ^c	24,73±0,54 ^b	20,43±0,39 ^c
a*	10,55±0,5 ^c	19,01±1,52 ^a	11,28±1,25 ^b	23,08±1,32 ^a
b*	16,55±1,27 ^a	2,13±0,40 ^c	7,52±0,76 ^b	2,20±0,31 ^c
C*	12,07±0,87 ^b	26,44±1,47 ^a	11,73±5,86 ^b	21,91±0,43 ^a
h	10,42±0,99 ^c	40,53±0,36 ^a	17,89±2,24 ^b	41,23±0,35 ^a

n experimental = 6

Media±desvio padrão seguidas por letras iguais na mesma linha não diferem significativamente ao nível de 5% pelo teste de Tukey;

L*(luminosidade); a*(componente verde-vermelho); b* (componente azul-amarelo); C*(cromaticidade da cor); h (ângulo da tonalidade da cor);

O vinho IS apresentou maior valor de L* (30,75 - luminosidade), sendo, portanto o vinho mais claro, enquanto que os vinhos comerciais IsB (21,92) e IsBb (20,43) foram os vinhos mais escuros. O vinho IS também apresentou os menores valores para os parâmetros a*, C* e h, ou seja, este foi caracterizado com menor coloração vermelha, menor saturação e tonalidade. Em contrapartida, possui maior média para o parâmetro b* (coloração amarela), o que pode conferir uma coloração um pouco mais alaranjada. Estes valores refletem as reduzidas concentrações de antocianinas e flavonóides totais, moléculas responsáveis pela cor de vinhos, encontradas no vinho IS.

Romero-Cascalhes et al. (2012) verificaram que o processo de maceração influencia no aumento da concentração de antocianinas no vinho. O fato do vinho IS apresentar coloração menos intensa e menos avermelhada em relação aos vinhos da Região Sul, pode ser explicada pela diferença de vinificação, considerando que a cor dos vinhos também depende de outros fatores como a variedade da uva, pois a Isabel possui coloração abaixo da desejável para vinhos, muitas vezes precisa ser cortada com outras espécies que conferem cor, além disto a presença dos compostos que conferem cor é dependente do tempo de exposição das cascas no mosto (Camargo et al., 2010).

3.6 Análise Estatística

Através do Teste de correlação de Pearson foi possível observar algumas correlações significativas ($p < 0,05$) entre os parâmetros analisados nos vinhos tintos do presente estudo.

Foi observada uma correlação forte e positiva entre as antocianinas e pH ($r = 0,99$), indicando a influência deste parâmetro na concentração dos pigmentos nos vinhos. Houve também correlações entre a atividade antioxidante medida pelo método ABTS e

os ácidos siringíco e ferúlico ($r = 0,97$ e $r = 0,95$); entre o método DPPH e o ácido trans-cinâmico ($r = 0,98$). Rice-Evans, Miller e Paganga (1996) verificaram que os ácidos fenólicos também contribuem para a atividade antioxidante em vinhos, que depende principalmente do número de hidroxilas presente nas moléculas.

Observou-se também uma correlação da atividade antioxidante medida pelo método ORAC e entre a catequina ($r = 0,96$). Por outro lado, as correlações entre a capacidade antioxidante, compostos fenólicos totais, flavonóides totais, antocianinas monoméricas e demais ácidos fenólicos, flavonóides e resveratrol foram escassos e não significativas ($p > 0,05$).

Diferente deste estudo, Granato, Katayama e Castro(2011) verificaram que compostos como ácido gálico, miricetina e quercetina, juntamente com as antocianinas foram os responsáveis pelas diferenças existentes na atividade antioxidante entre vinhos tintos sul-americanos. Em outro estudo também realizado por Granato, Katayama e Castro (2010), foi verificado que compostos não flavonóides foram os principais compostos responsáveis pela atividade antioxidante medida de vinhos tintos brasileiros.

Correlações significativas e negativas foram identificadas entre os parâmetros de cor a^* e conteúdo de resveratrol ($r = -0,97$), b^* e L com flavonóides totais ($r = -0,96$ e $r = -0,95$, respectivamente), C entre as antocianinas e catequina ($r = -0,98$ e $r = -0,98$ respectivamente), indicando que estes compostos não influenciam na cor dos vinhos.

4. Conclusão

O vinho IS, produzido em pequenas propriedades da agricultura familiar do Nordeste, apresentou apenas dois parâmetros que não atendem a legislação vigente, o teor alcoólico e de açúcares redutores, indicando falhas no processo de vinificação. Em geral, os vinhos produzidos na Região Sul, tradicional região produtora de vinho tinto, apresentaram concentrações de compostos fenólicos, flavonóides e antocianinas superiores. Estes valores resultaram em uma maior capacidade antioxidante dos vinhos da Região Sul em relação aos métodos ABTS e ORAC; no entanto, o vinho IS destacou-se por maior capacidade antioxidante frente ao radical DPPH em consequência da presença do ácido trans-cinâmico, além de apresentar concentrações de resveratrol dentro da faixa dos demais vinhos analisados. Os resultados encontrados demonstram o potencial do vinho produzido na Região Nordeste, fazendo-se necessário que melhorias no seu processo produtivo sejam introduzidas.

Referências

- A.C.T. Biasoto, F.M. Netto, E.J.N. Marques, M.A.A.P. Silv. Flavour characterization of red wines by descriptive analysis and ESI mass spectrometry. *Food Quality and Preference* 21, (2010) pp. 755-762.
- A.C.T. Biasoto, F.M. Netto, E.J.N. Marques, M.A.A.P. Silva. Acceptability and preference drivers of red wines produced from *Vitis labrusca* and hybrid grapes. *Food Research International* 62, (2014) pp. 456–466.
- A.Dávalos, C.Gómez-Cordovés, B. Bartolomé. Extending applicability of the oxygen radical absorbance capacity (ORAC-Fluorescein) assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (2004), pp 48-54.
- A.M. Assis, L.Y.Yamamoto, F.S.Souza, R.S Bóges, S.R.Roberto. Evolução da maturação e características físico-químicas e produtivas das videiras ‘BRS Carmem’ e ‘Isabel’. *Revista Brasileira de Fruticultura*. 33(2011) pp .493-498.
- Brasil. Ministério da Agricultura. Instrução Normativa Nº 24, de 28 de setembro de 2005. Dispõe sobre os métodos analíticos de bebidas e vinagre. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 28 set. 2005.
- B. W Zoecklein, K. C Fugelsang, B. H Gump, F. S Nury. *Wine analysis and production*. New York: Chapman & Hall,(1994) pp.621
- C. A. Rice-Evans, N. J. Miller, G. Paganga. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology & Medicine*, 20 (1996), pp. 933-956.
- C. M.Oliveira, A. C. S.Ferreira, P. G.Pinho, A. M. S. Silva. New Qualitative Approach in the Characterization of Antioxidants in White Wines by Antioxidant Free Radical Scavenging and NMR Techniques. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (2008), pp. 10326-10331.
- C. S. OUGH. *Tratado básico de enología*. Zaragoza: Acribia,(1992).pp. 294
- Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, Editora: John Wiley and Sons, Inc., RONALD E. WROLSTAD (Editor in Chief), 2006.
- D. De Beer, E. Joubert, W. C. A.Gelderblom, M.Manley, Antioxidant activity of South African red and white cultivar wines: free radical scavenging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (2003) pp. 902-909.
- D.Granato, F.C.U.Katayama, I.A.Castro. Assessing the association between phenolic compounds and the antioxidant activity of Brazilian red wines using chemometrics. *LWT - Food Science and Technology*, 43 (2010) pp.1542-1549.
- D.Granato, F.C.U.Katayama, I.A.Castro. Phenolic composition of South American red wines classified according to their antioxidant activity, retail price and sensory quality. *Food Chemistry*.129 (2011) pp. 366-373.
- E.F.Griz, , F.Mattivi, E.A.Ferreira, U.Vrhovsek, D.W.Filho, R.C.Pedrosa, M.TBorgignon-Luiz. Phenolic profile and effect of regular consumption of

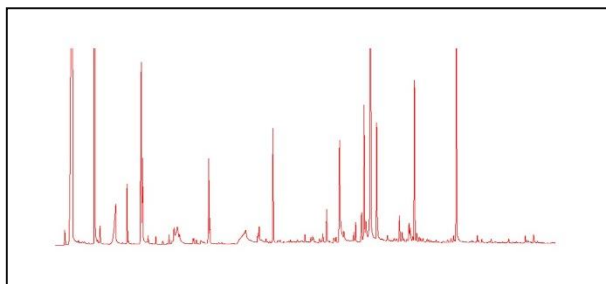
Brazilian red wines on in vivo antioxidant activity. *Journal of Food Composition and Analysis*, 31 (2013) pp. 31–40.

- E. S. Lago-Vanzela, L. P. G. Rebello, A.M. Ramos, P. C. Stringheta, R. Silva, E. García-Romero, S. Gómez-Alonso, I. Hermosín-Gutiérrez. Chromatic characteristics and color-related phenolic composition of Brazilian young red wines made from the hybrid cultivar BRS-Violeta(“BRS-Rúbea” × “IAC1398-21”). *Food Research International*, 54 (2013), pp.33–43.
- G. Sagratini, F. Maggi, G. Caprioli, G. Cristalli, M. Ricciutelli, E. Torregiani, S. Vittori. Comparative study of aroma profile and phenolic content of Montepulciano monovarietal red wines from the Marche and Abruzzo regions of Italy using HS-SPME–GC–MS and HPLC–MS .*Food Chemistry*, 132 (2012), pp. 1592 -1599.
- I. Gülçin, Antioxidant properties of resveratrol: A structure-activity insight. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11(2010) pp. 210-218.
- I. Romero-Cascales, JM Ros-García, JM López-Roca, E. Gómez-Plaza O efeito de uma enzima pectolítica comercial na degradação da parede celular da pele de uva e evolução da cor durante o processo de maceração. *Food Chemistry*, 130 (2012), pp. 626-631.
- J.C. Danilewics, Interaction of sulfur dioxide, polyphenols, and oxygen in a wine-model system: central role of iron and copper. *American Journal of Enology and Viticulture*, 58 (2007), pp 53-60.
- J. Zhishen, T. Mengcheng e W.Jianming De. A determinação do teor de flavonóides em amora e seus efeitos que limpam em radicais superóxido. *Food Chemistry*, 64 (1999) pp.555-559.
- JusBrasil-Legislação. Decreto 8198/14 | Decreto nº 8.198, de 20 de fevereiro de 2014.Regulamenta a 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. Brasília, 5 de fev.de 2015.
- K. Ali, F. Maltese, J. H. Choi, R.Vepoorte. Metabolic constituents of grapevine and grape-derived products. *Phytochemistry Reviews*,9 (2010),pp. 357-378.
- H. Li, X. Wang, Y. Li, P.LI, H.Wang. Polyphenolic compounds and antioxidant properties of selected China wines. *Food Chemistry*, 112 (2009), pp. 454-460.
- L.A. Rizzon, A. Miele. Avaliação da cv. Tannat para elaboração de vinho tinto. *Food Science and Technology (Campinas)*,24 (2004), pp.223-229.
- L. A. Rizzon, A. Miele, J. Meneguzzo. Avaliação da uva cv. Isabel para a elaboração de vinho tinto. *Ciência e Tecnologia de Alimentos (Campinas)*, 20 (2000), pp. 115-121.
- L.C. de Oliveira, S.O.de Souza, M.E.O de Mamede. Avaliação das características físico-químicas e colorimétricas de vinhos finos de duas principais regiões vinícolas do Brasil. *Revista do Instituto Adolfo Lutz. São Paulo*,70 (2011), pp.158-67.

- L.L.A. de Lima, A.Schuler, N.B. Guerra. Otimização e validação de método para determinação de ácidos orgânicos em vinhos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. *Química Nova*, 33 (2003), pp.1186-1189.
- L.M.R.Mello. Tendência de consumo e Perspectivas do Mercado de vinhos no Brasil. *Embrapa Uva e Vinho*. 2002.
- L.T.Abe, R.V.da Mota, F.M.Lajado, M.I.Genovese. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis Vinifera* L. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* (Campinas), 27 (2007), pp.394-400.
- M.A. Amerine, H. W. Berg, W.V. Cruess, *The technology of wine making*. 2ª ed. Westport: AVI, (1967) pp.797
- M.A.Amerine,C.S.Ough,,1980. *Wine and must analysis*. New York:JohnWilly;Sons, (1980)pp.337.
- M.B.M. Castilhos, V.L. Del Bianchi. Caracterização físico-química de vinhos brancos da região noroeste de São Paulo, *Holos*,4 (2011).
- M.B.M Castilhos, V.L. Del Bianchi. Vinhos tintos do noroeste paulista: relação entre os perfis físico-químico e sensorial. *Holos*, 4 (2012).
- M.B.M Castilhos, M. G. Cattelan. A. C. Conti-Silva, V. L. Del Bianchi. Influence of two different vinification procedures on the physicochemical and sensory properties of Brazilian non-*Vitis vinifera* red wines. *LWT - Food Science and Technology*, 54 (2013), pp360-366.
- N.C.Santin, L. B. Somensi, G.K.D. Moraes. Polifenóis totais e outras características físico-químicas encontradas em diferentes variedades de vinhos produzidos na região de videira, SC.Unoesc& *Ciência-ACBS*, 4 (2013), pp. 203-210.
- N. E. F. Lima. Perfil fenólico e atividade antioxidante de vinhos Goethe - caracterização e evolução durante o armazenamento em garrafa. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- S.C.C.H.Tavares, V.C.Lima. A indicação geográfica da uva de São Vicente Ferrer e Macaparana – PE a partir das pesquisas da Embrapa. Circular Técnica Embrapa, ISSN 1517-5146, 2009.
- S. Malovaná, F.J. García-Montelongo, J.P.Pérez, M.A.Rodríguez-Delgado, Optimisation of sample preparation for the determination of trans-resveratrol and other polyphenolic compounds in wines by high performance liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 428 (2001), pp 245-253.
- S. L, Nixdorf, I. Hermosín-Gutiérrez. Brazilian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel: Phenolic composition and antioxidant Capacity. *Analytica Chimica Acta* 659 (2010), pp.208-215.
- STATSOFT INC. Statistica data analysis system version 5.0. Tulsa: Statsoft Inc., 2001.
- R.L Prior, H. Hoang,L. Gu. Assays for hydrophilic and lipophilic antioxidant capacity (oxygen radical absorbance capacity (ORAC FL)) of plasma and other biological

- and food samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (2003), pp 3273-79
- R.Roesler. Estudo de frutas do Cerrado brasileiro para avaliação de propriedade funcional com foco na atividade antioxidante. Tese, Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 2007
- R.Re, N.Pellegrin, A. Proteggente, A. Pannala, M.Yang, C. Riceevans. Antioxidant activity applying na improved ABTS radical cationdecolorization assay. *Free Radical Biol Med*, 26(1999), pp 1231-1237.
- R. S.Jackson. *Wine science: principles, practice, perception*. 2 ed. San Diego: Academic Press, (2000) pp.648.
- R.V. Mota, D.A. Amorim, A.C. Fávero, M.B.A. Gloria, M.A. Regina. Caracterização físico-química e aminos bioativas da cv. Syrah I – Efeito do ciclo de produção. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 29 (2009), pp. 380-385.
- U.A.Camargo, J.D.G.Maia, P. Ritschel. *Embrapa Uva e Vinho: novas cultivares brasileiras de uva*. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa Uva e Vinho. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Bento Gonçalves, RS, 2010.
- V. Manfroi et al. Influence of different doses and distinct times of application of Enological tannins on the physicochemical characteristics of the Cabernet Sauvignon wine. *Food Science and Technology (Campinas)*, 30 (2010), pp.127-135.
- W.M.Kliewer, L. Howarth, M. Omori. Concentrations of tartaric acid and malic acids and their 807 salts in *Vitis vinífera* grapes. *American Journal of Enology and Viticulture*, 18 (1967), pp. 42-54.

ARTIGO 2**OTIMIZAÇÃO DA TÉCNICA HS-SPME-CG/MS PARA DETERMINAÇÃO DE
COMPOSTOS VOLÁTEIS EM VINHOS TINTOS PRODUZIDOS A PARTIR
DE UVAS ISABEL (*Vitis labrusca*)**



Chromatogram obtained after extracting the optimum conditions of extraction time, equilibrium time and temperature volatile compounds of red wine produced from the cultivar Isabel.

OTIMIZAÇÃO DA TÉCNICA HS-SPME-CG/MS PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS EM VINHOS TINTOS PRODUZIDOS A PARTIR DE UVAS ISABEL (*Vitis labrusca*)

Narciza M. O. Arcanjo^a, Taliana K. A. Bezerra^a, Flávio L. H. da Silva^{b,*} e Marta S. Madruga^a

^a Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal da Paraíba, Cidade Universitária, CEP 58051-900, João Pessoa, Paraíba, Brasil

^b Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, Cidade Universitária, CEP 58051-900, João Pessoa, Paraíba, Brasil

*e-mail: flavioluizh@yahoo.com.br

OPTIMIZATION OF THE HS-SPME-GC / MS TECHNIQUE FOR DETERMINATION OF VOLATILE COMPOUND IN RED WINES PRODUCED FROM GRAPE ISABEL (*Vitis labrusca*)

The objective was to optimize and validate the method of extraction conditions of volatile compounds in wine through microextraction technique of solid phase with the aid of the response surface methodology, which contribute in the identification of the produced wine flavor profile from cultivar Isabel, since studies are still scarce on the volatile composition of wines. From the response surface analysis one can conclude that the values that maximize the extraction process of the volatile compounds of wine are with equilibrium time in 15 minutes, 35 minutes extraction time and extraction temperature 30 ° C. The validation of the model was performed using the same data set.

Keywords: method, factorial design, grape, validation

INTRODUÇÃO

No Brasil a produção de vinhos a partir de uvas americanas, especialmente as da espécie *Vitis labrusca*, ultrapassa a produção de vinhos elaborados a partir de uvas *Vitis vinífera*. Vinhos produzidos a partir de *Vitis labrusca* são conhecidos como “vinhos de mesa” e representam mais de 80% do volume de produção total no país.¹

A cultivar Isabel é uma das principais cultivares *Vitis labrusca* que destaca-se como matéria-prima básica para a elaboração de vinho de mesa no Brasil. Seu cultivo e expansão deu-se devido à sua fácil adaptação, resistência às doenças e elevada produtividade. O vinho produzido a partir desta cultivar apresenta o típico off flavour, o aroma foxado, em contrapartida é bastante consumido pelas diversas classes populares por apresentar baixo custo, aroma e sabor tanto doce quanto frutado.^{2,3}

Em vinhos a composição volátil influencia diretamente em suas características, principalmente no aroma, sendo este o produto de uma sequência bioquímica e tecnológica que liga a qualidade e a origem da bebida.⁴⁻⁶ A análise de composição do aroma do vinho é complexa em função das diferentes classes, concentrações e reatividade dos seus constituintes, como também da sensibilidade ao calor.^{7,8}

Os compostos voláteis podem ser extraídos dos vinhos através de diversas técnicas, principalmente para traçar perfis e quantificar tais compostos, dentre as técnicas a mais utilizada atualmente é a micro extração em fase sólida (SPME) que consiste em uma técnica rápida e econômica, não necessita do emprego de solventes, tem a capacidade de detectar baixo limiares e pouca manipulação da amostra.⁹⁻¹⁴

O método fundamenta-se na captura de analitos em uma fibra capilar de sílica fundida quimicamente modificada, recoberta com uma película de material apropriado, seguida de dessorção térmica no injetor de um cromatógrafo. Assim, esta técnica permite obter resultados interessantes quando combinada a cromatografia gasosa com detecção de espectrometria de massas, onde possibilita a análise simultânea de dezenas ou centenas de compostos voláteis.^{11,15}

Em contrapartida a HS-SPME-GC/MS é uma técnica que necessita ser otimizada, com o desígnio de identificar fatores que, diretamente, afetam sua cinética e que são de grande utilidade para se alcançar o objetivo da análise, no menor tempo possível.¹⁵

O planejamento fatorial é uma metodologia estatística importante e simples, que em estudos que abrangem muitas variáveis, também é uma ferramenta importante, pois torna possível o planejamento e a realização de maneira organizada de uma quantidade mínima necessária de experimentos, permitindo interpretar a influência das variáveis sobre uma resposta analítica, economizando tempo e recursos financeiros.^{16,17}

Este artigo teve por objetivo otimizar e validar o método das condições de extração de compostos voláteis em vinho através da técnica de micro extração em fase sólida, com o auxílio da metodologia de superfície de resposta, contribuindo com a identificação do perfil de aroma de vinho produzido a partir da cultivar Isabel em estudos futuros, uma vez que estudos ainda são escassos sobre a composição volátil desses vinhos.

PARTE EXPERIMENTAL

Otimização do método de micro extração em fase sólida (SPME)

Foi utilizado vinho tinto de mesa safra de 2012 adquirida do comércio de João Pessoa. As condições do processo de extração dos compostos voláteis foram estabelecidas através do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e os resultados foram avaliados utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta. As etapas para a otimização do processo de extração dos compostos voláteis foram as seguintes:

Seleção da fibra SPME e definição das variáveis

Através de um levantamento bibliográfico,^{4-6,8,13,18-22} foram verificados que os filmes poliméricos que possuem mais eficiência na extração de compostos voláteis de vinhos são PDMS/CAR/DVB (divinil benzeno-carboxen-polidimetilsiloxano) e CAR/PDMS (carboxen-polidimetilsiloxano), os quais foram obtidos pela empresa Supelco (Bellefonte, PA, EUA). Para tanto adicionou-se 30 mL de vinho em um frasco de vidro de 100 mL, com tampa provida de septo e rosqueada. A extração foi realizada em banho-maria sob agitação interna magnética à 40 °C deixando atingir o equilíbrio por 15 min e posteriormente expondo o filme por 30 min.

As variáveis de entrada tempo de equilíbrio (t_{eq}), tempo de extração (t_{ex}) e temperatura de extração (T) e os seus níveis (Tabela 1), foram definidos em levantamento bibliográfico realizado para a seleção da fibra SPME.^{4-6,8,13,18-22}

Tabela 1: Variáveis e níveis reais e codificados empregados no planejamento de delineamento composto central rotacional (DCCR) para a otimização das condições de extração

Fatores	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Tempo de equilíbrio (t_{eq})	7 min	10min	15 min	20 min	23 min
Tempo de extração (t_{ex})	10 min	20 min	35 min	50 min	60 min
Temperatura (T)	13 °C	20 °C	30 °C	40 °C	47 °C

Aplicação do Método de Planejamento para a otimização das condições de extração dos compostos voláteis

Um delineamento do composto central rotacional (DCCR) foi utilizado para verificar a influência de três variáveis de entrada - temperatura (T), tempo de equilíbrio (t_{eq}), tempo de extração (t_{ex}) com o objetivo de definir as faixas ótimas de operação do processo. O método de planejamento experimental consistiu-se em um planejamento fatorial 2^3 com oito ensaios, mais seis pontos axiais e três pontos centrais (PC), totalizando dezessetes experimentos (DCCR). O modelo empírico da regressão não linear dos dados experimentais é composto por um polinômio de segunda ordem descrito na Equação 1, em que: Y é a função resposta, t_{eq} , t_{ex} e T_{ex} são as variáveis estudadas, β representa os coeficientes do modelo e ε é o erro experimental.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 t_{eq} + \beta_2 t_{ex} + \beta_3 T_{ex} + \beta_4 t_{eq}^2 + \beta_5 t_{ex}^2 + \beta_6 T^2 + \beta_7 t_{eq} \cdot t_{ex} + \beta_8 t_{eq} \cdot T + \beta_9 t_{ex} \cdot T + \varepsilon$$

(Equação 1)

Análise Estatística

As respostas do estudo (variáveis dependentes) do experimento realizado foram número total de picos (NT), área total dos picos (AT) e área do composto acetato de isoamila (AI). Foi realizada Análise de Resíduos a 95% de confiança ($p < 0,05$), que consistiu: no teste de significância do ajuste do modelo, baseados na Análise de Variância (ANOVA), com o auxílio do programa estatístico Statistica 5.0.²³

As superfícies de respostas foram construídas por meio do modelo matemático proposto nos níveis reais das variáveis independentes, mantendo-se a resposta em função do eixo Z, com eixos X e Y representando as variáveis independentes ao mesmo tempo em que se manteve as demais variáveis constantes no ponto central. Após a definição das condições ótimas de extração dos compostos voláteis, realizou a validação do método, procedendo a extração e injeção em triplicata da amostra.

Análises Cromatográficas de identificação dos Compostos voláteis do vinho tinto

Para a separação e identificação dos compostos voláteis de vinho tinto utilizou-se um cromatógrafo gasoso modelo VarianSaturn 2000R 3800 acoplado a um detector de massas VarianSaturn 2000R 2000 e uma coluna VF-5MS (60m x 0,25mm x 0,25 μ m). O gás transportador foi hélio a uma taxa de 1,0 mL/minuto.

As amostras foram injetadas através da colocação da fibra SPME, na entrada do cromatógrafo a gás à um temperatura de 250 °C, por um tempo de dessorção de 10 minutos. A temperatura inicial do forno foi de 35 °C, que foi mantida por 5 minutos, depois aumentada para 240 °C a uma taxa de 3 °C por minuto e mantida a 240 °C por 5 minutos. O espectrômetro de massa foi operado por impacto de elétrons com uma temperatura da fonte de 200 °C, e com energia de ionização de 70V, variação de scan de m/z 29 a m/z 400 a 3,33 scans/s.

A identificação dos compostos voláteis foi realizada comparando-se os tempos de retenção linear (LRI), onde realizou-se a injeção de uma solução padrão de n-alcanos homólogos (C7-C30), a fim de se obter os tempos de retenção de cada composto. Como também comparou-se os espectros de massas dos compostos voláteis desconhecidos com aqueles do composto padrão, com o banco de espectros da própria biblioteca do GC/MS, NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database (Version 1.7), e também com bancos de dados existentes na literatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Escolha da fibra SPME

Quarenta e dois compostos voláteis foram identificados em vinho tinto comercial, sendo eles 19 ésteres, 8 terpenos 6 álcoois e 9 compostos de outras classes (aldeídos, cetonas, ácidos, aminas, etc). O filme PDMS/CAR/DVB apresentou desempenho superior ao CAR/PDMS, sendo este escolhido para ser utilizado nas demais etapas de análises dos voláteis do vinho de uva Isabel. O PDMS/CAR/DVB é considerado de polaridade intermediária e relatos tem demonstrado sua eficácia em diversas matrizes alimentares, com atuação superior em relação a outros tipos de filmes poliméricos.⁸ Este fato é devido ao filme possuir três camadas distintas e cada um contendo composição diferente, aumentando assim sua capacidade de sorção dos compostos.⁶

Otimização das condições de extração dos compostos voláteis de vinho

Através do planejamento DCCR verificou-se a influência das variáveis independentes sobre os valores das variáveis respostas do processo: número total de picos (NT), área total do cromatograma (AT), área do composto acetato de isoamila (AI). O NT e AT são variáveis importantes para determinar os parâmetros de otimização da análise cromatográfica, pois quanto maior o número de picos detectados, maior o número de compostos aprisionados pela fibra, como também quanto maior a área total do cromatograma, possivelmente maior a concentração de compostos e do número de picos. Os ésteres foram a maior classe de compostos identificada nos cromatogramas e dentre eles o acetato de isoamila apresentou valores de área expressivos e em estudos ele confere aroma frutado em vinhos.^{4,9} Na Tabela 2, está a matriz do planejamento com as respostas as quais foram obtidas a partir dos ensaios realizados com as combinações dos níveis estudados.

Tabela 2: Matriz do planejamento- Delineamento Central do Composto Rotacional (DCCR), com níveis reais e codificados, incluindo as variáveis resposta

ENSAIOS	Variáveis Independentes			Respostas		
	$t_{eq}(\text{min})$	$t_{ex}(\text{min})$	T (°C)	NP ^a	AT ^b	AI ^c
1	-(10)	-(20)	-(20)	30	5,66E+07	1,37E+05
2	+(20)	-(20)	-(20)	29	4,56E+07	1,49E+05
3	-(10)	+(50)	-(20)	32	5,63E+07	1,48E+05
4	+(20)	+(50)	-(20)	28	3,42E+07	7,48E+04
5	-(10)	-(20)	+(40)	25	2,97E+07	1,71E+05
6	+(20)	-(20)	+(40)	21	7,07E+07	2,45E+05
7	-(10)	+(50)	+(40)	23	8,72E+07	1,31E+05
8	+(20)	+(50)	+(40)	24	7,56E+07	1,31E+05
9	$-\alpha(7)$	0(35)	0(30)	22	5,39E+07	1,49E+05
10	$+\alpha(23)$	0(35)	0(30)	23	8,90E+07	1,64E+05
11	0(15)	$-\alpha(10)$	0(30)	24	4,88E+07	1,74E+05
12	0(15)	$+\alpha(60)$	0(30)	22	6,36E+07	1,69E+05
13	0(15)	0(35)	$-\alpha(13)$	23	4,86E+07	2,92E+05
14	0(15)	0(35)	$+\alpha(47)$	25	6,89E+07	8,74E+05
15	0(15)	0(35)	0(30)	33	6,37E+07	1,56E+06
16	0(15)	0(35)	0(30)	33	5,71E+07	1,58E+06
17	0(15)	0(35)	0(30)	34	5,71E+07	1,58E+06

^aNúmero total de picos; ^b Área total dos Picos; ^c Área do composto acetato de isoamila.

Pela análise de variância (ANOVA) constatou-se que a variação devido aos parâmetros de regressão, apenas foi possível construir um modelo significativo ($p < 0,05$) para a resposta acetato de isoamila (AI), onde o coeficiente de determinação (R^2)no

modelo experimental foi 0,9785 e a razão $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ foi maior que 1, em contrapartida os efeitos estimados para as respostas número total de picos (NT) e área total do cromatograma (AT) obtiveram valores de $R^2 < 0,6$ indicando que apenas um percentual $< 60\%$ da variabilidade na resposta podem ser explicados pela regressão não linear dos dados experimentais, e os valores da razão $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ foi menor que 1, sendo considerado insatisfatório para a obtenção de um modelo válido e preditivo.²⁵

De acordo Araújo, Santos e Ascheri²⁴ o diagrama de Pareto (Figura 1) apresenta de forma rápida e clara os efeitos que estão estatisticamente significativos. Pode-se verificar que as variáveis que mais contribuíram na detecção do maior número de picos, área total do cromatograma e área do acetato de isoamila foram tempo de equilíbrio, tempo e temperatura de extração quadrática, estes apresentando o sinal negativo. Assim o modelo matemático com os coeficientes significativos ($p < 0,05$) pode ser descrito pela Equação 2.

$$\text{Acetato de isoamila} = 1578380 + 84061 T - 518309 t_{eq}^2 - 513006 t_{ex}^2 - 367518 T^2$$

(Equação 2)

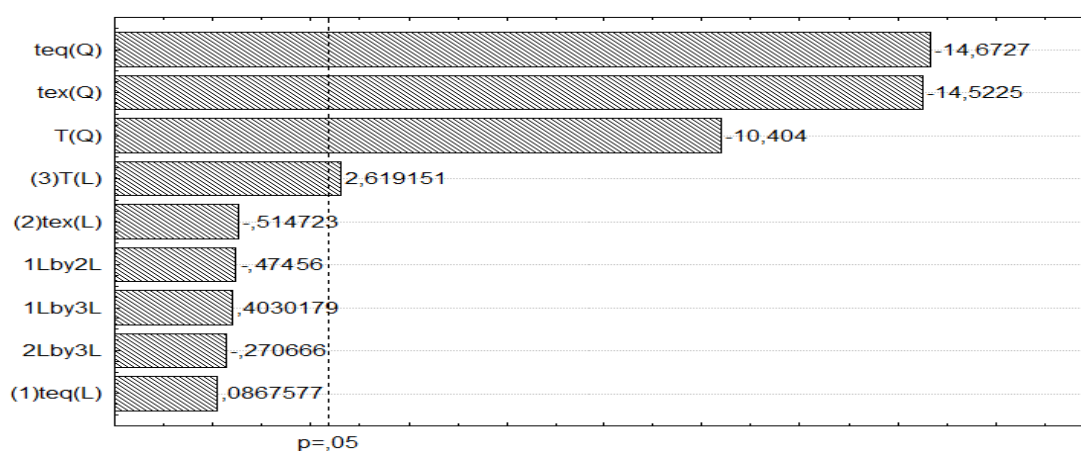


Figura 1: Estimativa dos efeitos lineares e quadráticos das variáveis independentes: tempo de equilíbrio (t_{eq}), tempo de extração (t_{ex}) e temperatura de extração (T) sobre as variáveis resposta número total de picos (NP), área total dos picos (AT) e área do composto acetato de isoamila (AI)

Para a construção da superfície de resposta (Figura 2) fixou-se a temperatura de extração no nível 0 (30 °C) por ser a variável de maior influência significativa na resposta

estudada. Observa-se que a região com os melhores valores da resposta (AI) está localizada entre 15 minutos de tempo de equilíbrio e 35 minutos de tempo de extração.

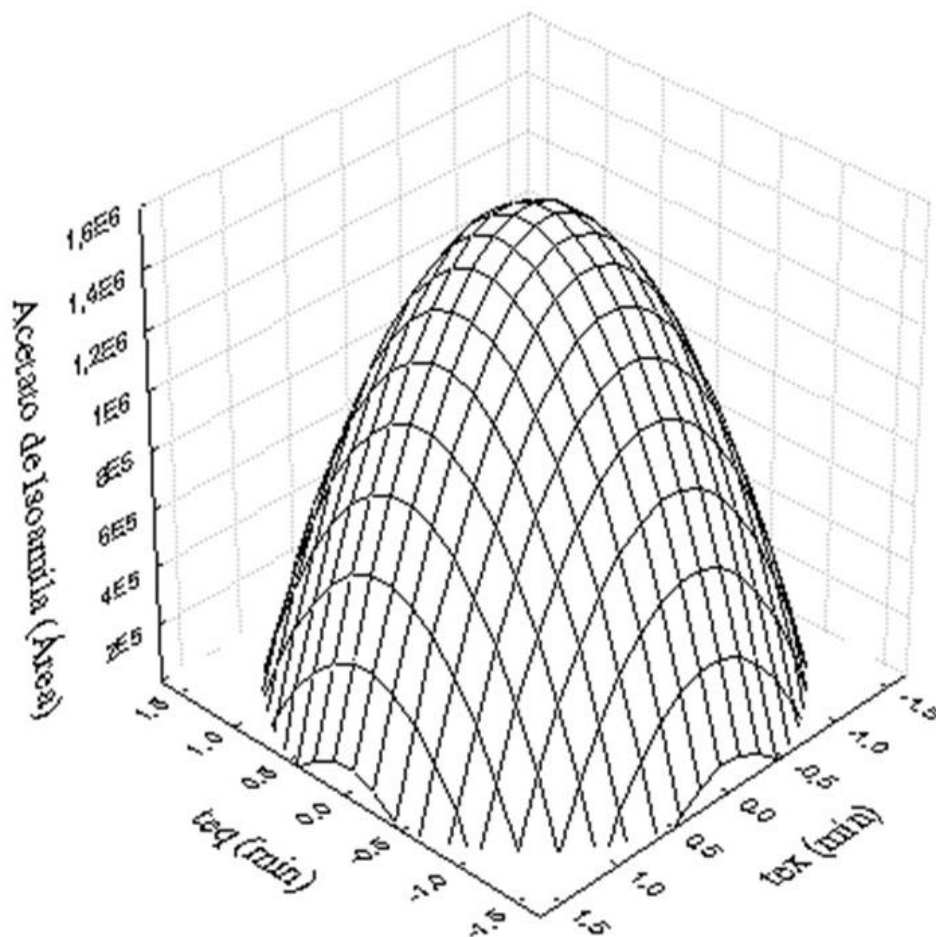


Figura 2: *Influência da variável resposta (Acetato de Isoamila), com a temperatura (30 °C) fixada no ponto central*

Validação do Método de otimização das condições de extração

Para a validação do método realizou-se a extração dos compostos voláteis utilizando os valores de tempo de equilíbrio, tempo de extração e temperatura de extração nos pontos centrais, 15 min, 35min e 30 °C, respectivamente, no vinho e em triplicata, pois as variáveis no ponto central gera o maior valor de área para o composto acetato de isoamila.

Os valores dos dados experimentais e do modelo para área do composto acetato de isoamila estão descritos na Tabela 3. Aplicaram-se os valores do ponto central para as variáveis independentes, na equação do modelo (Equação 2) para obtenção do valor modelado da resposta em estudo.

Tabela 3: Valores experimentais e do modelo para a variável resposta acetato de isoamila

Valor experimental	Valor do Modelo ^b
1,50E+06 ± 5,10E+04	1,58 E+06

^aMédia ± desvio padrão de 3 repetições da análise de extração dos compostos voláteis utilizando os valores de tempo de equilíbrio, tempo de extração e temperatura de extração nos pontos centrais; ^bValor da resposta-modelo com as variáveis de entrada (independentes) fixadas no ponto central.

Observa-se, Tabela 3, que a diferença entre o valor médio de 3 repetições, operando a análise com os valores das variáveis independentes no ponto central e o valor do modelo da regressão não linear dos dados experimentais do planejamento experimental (Equação 2) é de 5%, sendo considerado uma diferença baixa, pois está abaixo de 10%. ²⁵

Caracterização de compostos voláteis identificados em vinho tinto produzido a partir da cultivar Isabel

Um total de 33 compostos foram identificados no vinho tinto analisado após extração por SPME utilizando os parâmetros otimizados, ou seja, operando com as variáveis controladas em 30 °C de temperatura de extração, 15 minutos de tempo de equilíbrio e 35 minutos de tempo de extração, sendo 18 ésteres, 6 álcoois, 4 terpenos, 3 cetonas, 1 amina e 1 ácido (Tabela 4).

Na presente pesquisa os ésteres foram os compostos mais abundantes nos vinhos, com destaque para propanoato, hexanoato, octanoato e decanoato de etila, succinato de dietila e acetato de isoamila. Os ésteres são voláteis do vinho que contribuem para o aroma frutado,⁸ e eles provém principalmente da uva e do processo de fermentação. Esta classe de compostos é oriunda da reação da acetil-CoA com álcoois superiores que são formados a partir da degradação de aminoácidos ou de hidratos de carbono.⁴

Os alcoóis identificados no vinho podem ter surgido a partir da síntese de produtos secundários do metabolismo da levedura através de dois mecanismos: através da via anaeróbica a partir da glicose ou pela via catabólica dos seus aminoácidos correspondentes.²⁶ Esta classe de compostos provavelmente contribuiu de forma positiva para o aroma alcoólico (1-propanol e 1-butanol) e floral (linalool e álcool fenetílico) dos vinhos tinto de uva Isabel.⁴

Os terpenos pertencem aos constituintes vegetais secundárias, são sintetizados biologicamente através da via citosólica do ácido-mevanólico a partir de três moléculas de acetil-CoA ou a partir da via do piruvato e gliceraldeído-3-fosfato.²⁷ No vinho analisado os terpenos identificados confere aroma cítrico e floral ⁴.

Dentre as cetonas a Ionana destaca-se com maior valor de área, e proporciona aroma floral e também “fruta”, “banana” e “doce”.²⁸ Segundo Azevêdo *et al.*,²⁸ aldeídos e cetonas afetam as características sensoriais do vinho, pode ser um indicador de deterioração. Em contrapartida também pode ser responsável pela qualidade sensorial do produto, sendo, portanto marcadores negativos ou positivos para bebida, sendo influenciados pela presença da sua concentração.

Uma amina e um ácido também foram encontrados no vinho, a presença deles pode ter sido influenciada pelo processo de vinificação.

Tabela 4: Compostos Voláteis identificados na análise de vinho tinto produzido pela cultivar Isabel

Número	Composto	Área ^a	%CV ^b	LRI ^c	ID ^d
Álcoois					
2	1-Butanol	5,09E+05	0	< 600	A
3	1-Propanol	6,62E+05	0	< 600	A
7	2-metil-1-butanol	7,53E+05	80	757	A/B
23	Linalool	4,53E+06	83	1113	A/B
24	Álcool fenetílico	4,22E+06	12	1140	A/B
25	1-Nonanol	4,79E+05	14	1186	A/B
Ésteres					
6	Propanoato de etila	1,46E+06	18	718	A/B
8	Acetato de 2-metilpropanoato	1,53E+05	44	764	A/B

9	Acetato de isobutila	1,87E+05	41	780	A/B
11	Butanoato de etilo	2,67E+05	30	807	A/B
12	Acetato de 2-butanoato	8,15E+04	25	853	A/B
13	Ácido butírico, 2-metil-, éster etílico	7,90E+04	18	855	A/B
14	Ácido butírico, 3-metil-, éster etílico	1,18E+05	24	859	A/B
15	Acetato de Isoamila	1,50E+06	0	883	A/B
16	2-Metilbutil de etilo	6,05E+05	49	884	A/B
17	Hexanoato de etila	2,67E+06	48	1006	A/B
18	Acetato de 2-metil-1 pentanol	3,85E+04	0	1019	A/B
20	Lactato de isoamila	9,19E+04	0	1080	A/B
22	Heptanoato de etila	1,79E+05	9	1104	A/B
26	Succinato de dietila	4,05E+06	29	1191	A/B
27	Octanoato de etila	1,41E+07	58	1199	A/B
31	Decanoato de etila	1,47E+06	7	1402	A/B
32	Dodecanoato de etila	1,38E+05	20	1601	A/B
33	Hexadecanoato de etila	1,57E+05	26	2000	A/B
Terpenos					
19	Limoneno	8,66E+04	0	1040	A/B
21	Terpinoleno	1,13E+05	17	1097	A/B
28	α -Terpinil acetate	2,99E+06	3	1214	A/B
29	α -Terpineol	5,46E+05	9	1268	A/B
Cetonas					
4	Acetal	5,06E+03	0	<600	A
10	3,2 Heptanone	8,99E+04	16	795	A/B
30	Ionone	2,17E+06	45	1303	A/B
Amina					
1	Etilamina	3,74E+05	20	< 600	A
Ácido					
5	Ácido Tioacético	4,14E+06	43	702	A/B

^aValores de área de cada composto; ^b % CV, percentagem de coeficiente de variação; ^c Índices de Retenção Linear; ^d A, espectro de massa e LRI de acordo com aqueles de um

composto que correu na coluna VF-5ms; B, espectro de massa de acordo com o espectro de referência, na base de dados de espectro de massa NIST / EPA / NIH e LRI que concordam com os da literatura^{4,21}.

CONCLUSÃO

Para a extração do maior número de compostos voláteis a fibra SPME composta pelo revestimento PDMS/CAR/DVB (divinil benzeno-carboxen-polidimetilsiloxano) apresentou maior capacidade de sorção de compostos quando comparada a fibra CAR/PDMS (carboxen-polidimetilsiloxano). As condições ótimas para o processo de extração dos compostos voláteis de vinho tinto foram em 15 minutos de tempo de equilíbrio, 35 minutos de tempo de extração a uma temperatura de 30 °C. Nestas condições de extração o maior número de compostos encontrados foi de ésteres, indicando que vinhos produzidos a partir da cultivar Isabel são caracterizados por compostos que confere aroma frutado, sendo condizente com a literatura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brasil) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brasil), pela concessão de financiamento para este estudo..

REFERÊNCIAS

- 1 Biasoto, A. C.T.; Netto, F.M.; Marques, E. J. N.; Silva, M. A. A.P.; *Food Res.Int.* **2014**, 62, 456.
- 2 Nixford, S.L.; Hermosín-Gutiérrez, I.; *Anal.Chim.Acta*, **2010**, 659, 208.
- 3 Rombaldi, C.V.; Bergamasqui, M.; Lucchetta, L.; Zanuzo, M.; Silva, J.A.; *Rev. Bras.Frutic.* **2004**,26, 89.
- 4 Jiang, B.; Xi, Z.; Luo, M.; Zhang, Z.; *Food Res.Int.* **2013**, 51, 482.
- 5 Pato, R.N.; Barreiro, C.G.; Grande, B.C.; Gándara, J.S.; *Food Chem.* **2009**, 117, 473.
- 6 Zhang M.; Pan, Q.;Guoliang, Y.; Duan, C.;*Food Chem.* **2011**, 125, 743.

- 7 Bonino, M.; Schellino, R.; Rizzi, C.; Aigotti, R.; Delfini, C.; Baiocchi, C.; *Food Chem.* **2003**, *80*, 125.
- 8 Welke, J.E.; Manfroi, V.; Zanús, M.; Lazarotto, M.; Zini, C.A.; *J. Chromatogr. A.* **2012**, *1226*, 124.
- 9 Antalick, G.; Perello, M.C.; Revel, G.; *Food Chem.* **2010**, *121*, 1236.
- 10 Canuti, V.; Conversano, M.; Calzi, M.L.; Heymann, H.; Matthews, M.; Ebeler, S.E. *J. Chromatogr. A.* **2009**, *1216*, 3012.
- 11 Jelén, H.H.; Majcher, M.; Dziadas, M.; *Anal. Chim. Acta*, **2012**, *738*, 12.
- 12 Oliveira, L.C.; Mamede, M.E.O.; *Vértices*, **2012**, *14*, 7.
- 13 Sagratini, G.; Maggi, F.; Caprioli, G.; Cristalli, G.; Ricciutelli, M.; Torregiani, E.; Vittori, S.; *Food Chem.* **2012**, *132*, 1592.
- 14 Slaghenaufi, D.; Perello, M.C.; Marchand-marion, S.; Tempere, S.; Revel, G.; *Anal. Chim. Acta*, **2014**, *813*, 63.
- 15 Dórea, H.S.; Gaujac, A.; Navickiene, S.; *Sci. Plena*, **2008**, *4*, 1.
- 16 Silva, J.A.; Damasceno, B.B.P.G.L.; Silva, F.L.H.; Madruga, M.S.; Santana, D.P.; *Quím. Nova*, **2008**, *31*, 1073.
- 17 Pereira -Filho, E. R.; Poppi, R.J.; Arruda, M. A. Z.; *Quím. Nova*, **2002**, *25*, 246.
- 18 Barros, E.P.; Moreira, N.; Pereira, G.E.; Leite, S.G.F.; Rezende, C.M.; Pinho, P.G.; *Talanta*, **2012**, *101*, 177.
- 19 Petrozziello, M.; Borsa, D.; Guaita, M.; Gerbi, V.; Bosso, A.; *Food Chem.* **2012**, *135*, 2483.
- 20 Tao, Y.; Li, H.; Wang, H.; Zhang, L.; *J. Food Compos. Anal.* **2008**, *21*, 689.
- 21 Weldegergis, B.T.; Villiers, A.; Mcneish, C.; Seethapathy, S.; Mostafa, A.; Górecki, T.; Crouch, A.M.; *Food Chem.* **2011**, *129*, 188.
- 22 Welke, J.E.; Zanús, M.; Lazzarotto, M.; Pulgati, F.H.; Zini, C.A.; *Food Chem.* **2014**, *164*, 427.
- 23 STATSOFT INC. *Statistica data analysis system version 5.0*. Tulsa: Statsoft Inc., 2001.
- 24 Araújo, W.O.; Santos, D.M.; Ascheri, D.P.R.; *Revista Agrotecnologia*, **2013**, *4*, 118.

- 25 Rodrigues, M. I.; Iemma A. F. *Planejamento de experimentos e otimização de processos*. Campinas: Casa do Pão Editora, 2009.
- 26 Fariña, L., Villar, V., Ares, G., Carrau, F., Dellacassa, E., Boido, E.; *Food Res.Int.* **2014**, 69, 44.
- 27 Robinson, A.L., Boss,P.K., Solomon, P.S., Trengove, R.D.; Heymann, H., Ebeler,S.E; *Am. J. Enol. Vitic.* **2014**, 65, 1.
- 28 Azevêdo, L. C. de, Reis, M. M., Silva, L. A., Andrade, J. B.;*Quim..Nova.* **2007**, 30, 1968.

ARTIGO 3

VINHOS TINTOS BRASILEIROS PRODUZIDOS A PARTIR DA CULTIVAR ISABEL: PERFIL DE VOLÁTEIS E SENSORIAL

Vinhos tintos brasileiros produzidos a partir da cultivar Isabel: Sensorial e Perfil de Voláteis

Brazilian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel: Sensorial and Volatile profile

Resumo

O objetivo desta pesquisa foi investigar a qualidade sensorial aromática e o perfil de compostos voláteis de vinhos tintos secos produzidos a partir da uva Isabel, provenientes de duas regiões do Brasil, Sul e Sudeste. “Isabel” vem destacando-se na produção brasileira de vinho tinto de custo mais reduzido, ultrapassando o volume de produção de vinhos a partir de *Vitis vinífera* e com elevada taxa de consumo pelas diversas classes sociais. Um total de 58 compostos foram identificados no perfil de voláteis dos vinhos tintos, com destaques para os ésteres (40 %), seguido pelos terpenos (20%), álcoois (17 %), aldeídos e cetonas (10 %), aminas (3 %) e apenas 8 % foram incluídos em outras classes de compostos. Os vinhos tintos de uva Isabel foram caracterizados sensorialmente por 14 descritores, observando-se que os aromas descritores pungente, quente e acidez volátil, obtiveram as maiores notas no vinho proveniente do Nordeste do Brasil e foram importantes para diferenciá-la das amostras produzidas no Sul do Brasil ($p < 0,05$). A análise multivariada PCA corroborou para esta interpretação de discriminação entre as amostras, observando-se que os descritores frutados foram os que contribuíram mais fortemente para o perfil de aroma dos vinhos analisados. Logo, conclui-se que o vinho IS (Região Nordeste) apresenta potencial na sua qualidade sensorial e aromática, no entanto melhoria no processo produtivo devem ser introduzidas.

Palavras-chaves: extração, uvas, bebida fermentada, enologia, aroma, espectrometria de massas

Introdução

O aroma de um vinho é um dos principais fatores que determinam a sua natureza e qualidade, a partir dele podem-se induzir sensações de sabor, e identificar compostos de impacto que podem auxiliar e orientar a elaboração da bebida com maior qualidade. Os compostos aromáticos dos vinhos são resultados da variedade de uva, do processo de fermentação alcoólica e/ou malolática, e do processo pós fermentativo denominado de envelhecimento (Welke et al., 2012; Welke et al., 2013 e Zhang et al., 2011).

'Isabel' é uma cultivar de uva tinta, da variedade *Vitis labrusca*, muito rústica e altamente fértil, proporcionando colheitas abundantes com poucas intervenções de manejo (Assis et al., 2005). Sua expansão no Brasil deu-se devido à sua fácil adaptação à variação das condições climáticas, à sua elevada produtividade (Rombaldi et al., 2004).

Os vinhos de uvas americanas e/ou híbridas destacam-se dentre os vinhos de mesa produzidos no Brasil, sendo a cultivar Isabel a principal uva desta variedade (Biasoto et al., 2014). Exemplificando, cita-se que no ano de 2013, a produção brasileira de vinho de mesa foi de aproximadamente 246,30 milhões de litros, deste total 80,3% eram de vinhos de mesa de americanas, com destaque para a Região Sul que detém mais de 90% da produção brasileira de vinhos (Biasoto et al., 2014; Castilhos, Silva e Del Bianchi, 2012). No Nordeste do Brasil a produção de uva é caracterizada principalmente pelo cultivo da uva Isabel com destaque para produção em pequena propriedade, através da agricultura familiar e produção de vinhos comuns.

O vinho produzido com uva Isabel, em geral apresenta aroma e gosto foxados típicos “*off flavour*”, identificado como aroma e gosto de uva ou framboesa. O hábito de consumir esse vinho bem como as informações pertinentes a ele acerca do benefício dos taninos e pigmentos faz com que esse vinho seja um dos mais comercializados no país (Rombaldi et al., 2004; Rizzon; Miele; Meneguzzo, 2000). Vale citar que vinho da uva Isabel possui invariavelmente qualidade e preços inferiores àqueles elaborados a partir de espécies de uvas viníferas, mas é amplamente difundido e apreciado nas diversas camadas da população brasileira (Rombaldi et al., 2004; Rizzon; Miele; Meneguzzo, 2000).

Em revisão realizada na literatura científica, constatou-se que poucos estudos envolveram o perfil de compostos voláteis e sensorial de vinhos tintos produzidos com uva Isabel. Dentre estes cita-se os trabalhos de Biasoto et al. (2014, 2010) que exploraram aspectos da qualidade sensorial e preferência do consumidor de vinhos provenientes de *Vitis labrusca* e suas uvas híbridas, incluindo a cultivar Isabel; no entanto observa-se falta de informações sobre a qualidade sensorial e a sua relação com os voláteis.

Considerando a importância econômica e social do vinho de uva Isabel no mercado brasileiro, associado ao potencial de produção da Região Nordeste para a uva Isabel, o objetivo deste trabalho foi investigar a qualidade sensorial e o perfil de voláteis do vinho de uva Isabel produzido em duas regiões do Brasil, Sul e Nordeste.

2. Material e Métodos

2.1 Amostras de Vinhos

Quatro amostras de vinho tinto seco elaborados a partir de uvas Isabel da safra de 2012/2013 foram investigadas (Tabela 1). Três amostras (IsB, IsSC, IsBb) foram adquiridas em Supermercado do Município de João Pessoa-PB, as quais são produzidas na Região Sul do Brasil, a quarta amostra (IS) foi proveniente do Vale do Siriji (Nordeste do Brasil) produzido em pequena propriedade, através da agricultura familiar. O número do lote de cada marca comercial foi idêntico em todas as garrafas indicando que os vinhos pertencentes à mesma marca foram engarrafados sob a mesma linha de processamento.

Tabela 1: Caracterização das amostras de vinho tinto seco analisados, origem de produção e preço por garrafa.

Região	Códigos ¹	Varietais ²	Origem	Estado	Safra	Preço ³
Nordeste	IS	Isabel	Vale do Siriji	PE	2012/2013	7,00 (2,15)
	IsB	Isabel, Bordô	Serra Gaúcha	RS	2012/2013	8,65 (2,66)
Sul	IsSC	Isabel, Bordô, Seibel e Concord	Serra Gaúcha	RS	2012/2013	7,79 (2,40)
	IsBb	Isabel, Bordô	Serra Gaúcha	RS	2012/2013	8,45 (2,60)

¹ Codificação dos vinhos analisados; ² Varietais que compõem cada vinho analisado; ³Preço em R\$ de comercialização e entre parênteses preço em US\$ em volume de 750 mL.

2.2 Álcoois Superiores, Aldeído Acético e Acetato de etila em vinho tinto com uva Isabel

Os compostos voláteis aldeído acético, acetato de etila, metanol, 1-propanol, 2-metil-1-propanol, 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol (Sigma-Aldrich, Brasil) foram determinados por cromatografia gasosa de acordo com metodologia descrita pelo MAPA (Brasil, 2005). Utilizou-se um equipamento (VARIAN 430-GC, Califórnia, EUA), acoplado ao detector de ionização de chama (FID), coluna capilar de sílica fundida (CP WAX 52 CB, VARIAN, Califórnia, EUA) com dimensões de 60m x 0,25 mm x 0,25 µm. Foi utilizado o hélio como gás de arraste (vazão de 1 ml/min). A temperatura inicial do forno foi 50 °C por 5 minutos, com programação para atingir 170 °C, aumentando 6 °C/min, até atingir 240 °C a um fluxo de 30 °C/min e permanecendo por 2 minutos. As amostras (1 µL) foi injetada após ter recebido 10% do volume de uma solução de padrão interno (4-metil-2-pentanol a 1g/L) como padrão interno, com um Split de 1:100. Os cromatogramas foram registrados em software Galaxie Chromatography Data System.

A concentração de cada substância nas amostras foi obtida por meio da Equação 2:

$$C = c * (h * I) / (H * i) \quad (2)$$

Onde, C é a concentração da substância no vinho em mg/L, c é a concentração da substância na solução padrão, h é a altura do pico da substância no vinho, H é a altura do pico da substancia na solução padrão, I é a altura do pico do padrão interno na solução padrão e i é a altura do pico do padrão interno da substancia no vinho.

2.3 Extração e Análises Cromatográficas de identificação dos Compostos voláteis do vinho tinto com uva Isabel

Os compostos voláteis foram extraídos através HS-SPME. A fibra utilizada foi PDMS/CAR/DVB (Supelco,Bellefonte, PA, EUA). Para tanto adicionou-se 30 mL de vinho em um frasco de vidro de 100 mL, com tampa provida de septo e rosqueada. A extração foi realizada em banho-maria sob agitação interna magnética à 30 °C deixando atingir o equilíbrio por 15 min e posteriormente expondo o filme por 35 min.

Para a separação e identificação dos compostos voláteis de vinho tinto utilizou-se um cromatógrafo gasoso modelo VarianSaturn 2000R 3800 acoplado a um detector de massas Varian Saturn 2000R 2000 e uma coluna VF-5MS (60m x 0,25mm x 0,25 µm). O gás transportador foi hélio a uma taxa de 1,0 mL/minuto. As amostras foram injetadas

atraves da colocação da fibra SPME, na entrada do CG à um temperatura de 250 °C, por um tempo de dessorção de 10 minutos. A temperatura inicial do forno foi de 35 °C, que foi mantida por 5 minutos, depois aumentada para 240 °C a uma taxa de 3 °C por minuto e mantida a 240 °C por 5 minutos. O espectrômetro de massa foi operado por impacto de elétrons com uma temperatura da fonte de 200 °C, e com energia de ionização de 70V, variação de scan de m/z 29 a m/z 400 a 3,33 scans/s.

A identificação dos compostos voláteis foi realizada comparando-se os tempos de retenção linear (LRI), onde realizou-se a injeção de uma solução padrão de n-alcanos homólogos (C7-C30), a fim de se obter os tempos de retenção de cada composto. Como também comparou-se os espectros de massas dos compostos volateis desconhecidos com aqueles do composto padrão, com o banco de espectros da própria biblioteca do GC/MS, NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database (Version 1.7), e também com bancos de dados existentes na literatura.

2.4 Análise Sensorial do vinho tinto com uva Isabel

Os perfis de aroma foram gerados por um painel treinado de 8 julgadores entre 20 e 40 anos de idade, sendo estudantes de graduação ou de pós-graduação e funcionários da Universidade Federal da Paraíba, Brasil, e com hábito de consumo na bebida usando Análise Descritiva Quantitativa (Meilgaard, Civillie, & Carr, 1999; Stone & Sidel, 2004; Stone et al., 1974). Os julgadores foram inicialmente testados com base em: (i) avaliar a capacidade em exprimir proporcionalidade, através do teste de escalas; (ii) a sensibilidade para reconhecer e perceber diferenças entre amostras pelo aroma; e (iii) a capacidade do indivíduo para identificar 32 odores presentes na Roda de Aroma de Vinho (Noble et al., 1987).

2.4.1 Desenvolvimento da terminologia descritiva e treinamento da equipe

Os julgadores realizaram o levantamento da terminologia descritiva dos quatro vinhos tintos utilizando o Método de Rede (*Repertory Grid Keily's Method*) descrito por Moskowitz (1983). As amostras de vinho tinto foram agrupadas em pares e os julgadores foram solicitados a avaliar as similaridades e diferenças nas amostras quanto ao atributo aroma. A análise foi realizada individualmente e após com o auxílio de um líder, foi discutido os termos levantados, descrevendo sinônimos e antônimos, sendo a seguir os termos consensualmente agrupados e/ou eliminados, selecionando os que melhor descreviam as similaridades e diferenças entre as amostras apresentadas.

Este processo gerou 14 descritores de aroma, gerando uma lista contendo-os, bem como suas respectivas definições e as referências para cada um. Também foi elaborada uma ficha para a análise descritiva dos vinhos associados a escala não estruturada de 9 cm, ancoradas em suas extremidades os termos que expressam intensidade de nenhum e intenso.

Depois de seis sessões de treinamento, a seleção final dos julgadores foi realizada utilizando a análise de variância (Fonte de variação: vinho e repetições). Os níveis de significância (p) dos valores de F (amostras) e F (repetições) foram computados para cada provador em todos os aromas avaliados. Para compor a equipe descritiva final foram selecionados os provadores, que apresentavam bom poder discriminativo ($p_{F_{amostra}} \leq 0,05$), boa reprodutibilidade nos julgamentos ($p_{F_{repetições}} \geq 0,05$) e consenso com a equipe em no mínimo 80% dos descritores presentes na ficha descritiva consensualmente gerada pela equipe (Damásio & Costell, 1991).

2.4.2 Avaliação Final do vinho tinto com uva Isabel

As amostras de vinho tinto (30 ml) foram apresentadas em taças de vidro tipo tulipa cobertas com vidro de relógio, e codificados com números aleatórios de três dígitos. A temperatura dos vinhos foi mantida a 20 ± 2 °C, e as avaliações foram feitas em cabines individuais de luz branca. Os dados foram coletados por meio da ficha descritiva consensualmente gerada pelo painel. Cada julgador avaliou cada vinho em duas sessões, sendo cada sessão em triplicata das amostras, totalizando seis repetições.

2.5 Análise Estatística

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente por ANOVA e teste de médias de *Tukey* ao nível de 5% de significância, utilizando o programa estatístico computacional Statistica 5.0 (StatSoft Inc., 2001). Os dados da análise sensorial e do perfil de voláteis também foram avaliados por Análise de Componentes Principais PCA, utilizando a versão 9.3 do SAS (SAS ® Institute Inc., Cary, NC, 2011). Uma análise de correlação linear de Pearson também foi realizada nos dados da análise sensorial através do programa GraphPad 6.0.

3. Resultados e Discussão

3.1 Concentrações de álcoois superiores, aldeído acético, acetato de etila em vinho tinto com uva Isabel

A quantificação dos compostos voláteis secundários dos vinhos com uva Isabel estão apresentados na Tabela 2. Diferenças significativas foram observadas entre as concentrações de acetaldeído, acetato de etila e álcoois superiores nos vinhos tintos analisados. O vinho IS destacou-se dentre as amostras analisadas apresentando elevadas concentrações de compostos voláteis secundários em relação aos demais vinhos. O teor de acetaldeído dos vinhos IS (130,54 mg. L⁻¹) e IsSC (122,05 mg. L⁻¹) foi maior em comparação aos outros dois, o que poderá interferir negativamente na qualidade do aroma destes vinhos, uma vez que sua presença está relacionada a problemas de oxidação microbiana do etanol em condições aeróbias (Azevêdo et al., 2007).

Tabela 2: Compostos voláteis secundários (mg. L⁻¹) de vinhos tintos produzidos a partir da cultivar Isabel.

Compostos	IS	IsB	IsSC	IsBb
Acetaldeído	130,54±12,89 ^a	34,54±8,50 ^b	122,05±8,02 ^a	48,07±9,87 ^b
Acetato de etila	68,62±8,74 ^a	nd	40,83±11,87 ^b	47,72±4,14 ^b
Metanol	174,10±8,47 ^a	164,95±11,60 ^{a,b}	141,48±6,10 ^b	80,17±10,41 ^c
1-propanol	nd	nd	29,89±2,79 ^a	18,96±1,31 ^b
2-metil-1butanol + 3-metil-1-butanol	105,22±9,50 ^a	111,35±2,84 ^a	80,35±3,65 ^b	86,55±7,05 ^b

IS (Vinho Isabel), IsB (Vinho Isabel e Bordô), IsSC (Vinho Isabel, Bordô, Seibel e Concord), IsBb (Isabel e Bordô); nd: composto não identificado; Médias ± desvio padrão seguidas por letras iguais nas mesmas linhas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey

Paralelamente, observa-se que o teor de acetato de etila, que contribui para o aroma frutado em vinhos, foi inferior ao limiar de percepção de 180 mg. L⁻¹ (Rizzon e Mielle, 2004) nos vinhos tintos com uva Isabel, sendo mais expressivo no vinho IS (68,62 mg. L⁻¹). A reduzida concentração de acetato de etila provavelmente resulta do bom estado sanitário da uva e das condições favoráveis da fermentação alcoólica, pois sua

formação está ligada ao metabolismo das leveduras, sobretudo de bactérias acéticas (Manfroi et al., 2006).

A concentração de metanol em todas as amostras de vinho também ficou abaixo do limite máximo exigido pela legislação (Máx de 300 mg L⁻¹, BRASIL, 2004), concentrações que favorecem a qualidade do vinho tendo em vista que o metanol apresenta problema de alta toxicidade. A produção de metanol resulta da hidrólise das pectinas, sendo, portanto dependente do processo de maceração das partes sólidas do cacho das uvas, principalmente da película (Manfroi et al., 2006).

O teor 1-propanol encontrado nos vinhos variou de 18,96 mg/L (IsBb) a 29,89 mg. L⁻¹ (IsSC), os álcoois 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol foram encontrados em concentrações mais elevadas no vinho IsB (111, 35 mg. L⁻¹), e esta quantidade pode influenciar significativamente nas propriedades sensoriais do vinho, principalmente no aroma correlacionado à descrição frutal. E estes álcoois podem estar relacionados com as condições fermentativas do vinho (Rizzon, Miele e Meneguzzo, 2000).

3.2 Análise de compostos voláteis pela técnica HS-SPME-GC / MS em vinho tinto com uva Isabel

A composição volátil dos vinhos analisados foi constituída por alcoóis, ésteres, aldeídos, cetonas, terpenos, aminas, entre outras classes (Figura 1). Observando-se que as classes mais representativas foram os ésteres, seguida dos álcoois, e terpenos. Os aldeídos, cetonas, aminas e outros compostos estão presentes em menor quantidade. Em geral observa-se que o vinho IsB, produzido na Região Sul, destacou-se no perfil de voláteis; e que o vinho IS, produzido na Região Nordeste, apresentou diferença significativa apenas na classe de aldeídos e cetonas, em relação aqueles produzidos no Sul do Brasil, indicando que o vinho IS apresenta perfil volátil semelhantes àqueles já comercializados. Portanto, estes resultados confirmam a potencialidade do vinho tinto do Nordeste do Brasil.

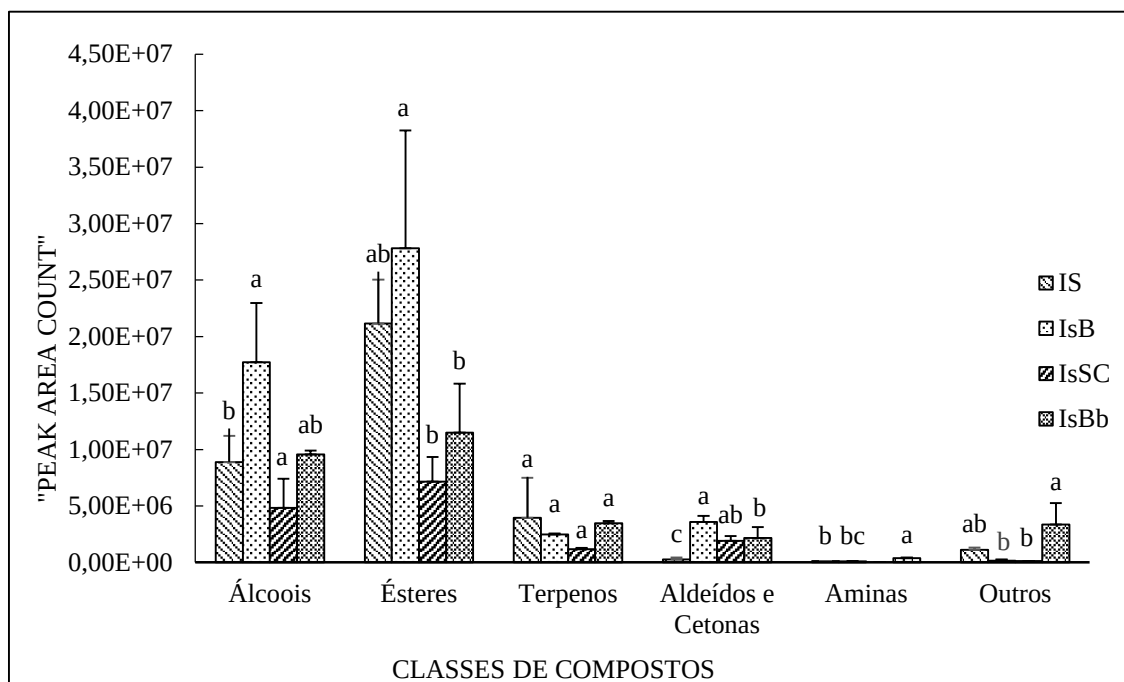


Figura 1: Classes de compostos identificadas nos vinhos com uva Isabel

IS (Vinho Isabel), IsB (Vinho Isabel e Bordô), IsSC (Vinho Isabel, Bordô, Seibel e Concord), IsBb (Isabel e Bordô)

Na Tabela 3 são apresentados os compostos identificados na fração volátil dos vinhos para as diferentes classes de compostos, os valores dos compostos estão representados em “peak area count”. Um total de cinquenta e oito (58) compostos voláteis foram identificados, incluindo os ésteres (23) que estão em maior número, seguido pelos terpenos (12), álcoois (10), aldeídos e cetonas (6), aminas (2), 5 estão incluídos em outras classes de compostos.

De modo geral, dentre os voláteis alguns foram detectados em maiores valores de picos nos vinhos tintos com uva Isabel: 1-propanol; álcool fenetílico; ácido butírico, éster 2-metilbutilo; hexanoato de etila; succinato de dietila, decanoato de etila, α -terpineol e ionona, cujo este último composto destacou-se apenas nos vinhos tintos produzidos no Sul.

Tabela 3: Compostos voláteis de vinhos tintos produzidos a partir da cultivar Isabel.

Composto	Descrição ¹	“Peak Area Count” ²				LRI (cal)	LRI(lit) ³	Método de identificação ⁴
		IS ⁵	IsB	IsSC	IsBb			
Álcool								
1-propanol	alcoólico purgante	6,87E+06 ^{a,b}	8,89E+06 ^a	2,47E+06 ^c	3,94E+06 ^{b,c}	<600	548	MS
7-Octen-2-ol, 2,6-dimetil-		nd	6,69E+04	nd	nd	<600	-	MS
2-metil-1-butanol		nd	3,60E+06	nd	nd	751	728	MS+LRI
1-Butanol	alcoólico	nd	4,96E+05	nd	nd	778	665	MS+LRI
2,3-Butanodiol	químico	nd	7,03E+04	nd	nd	817	743	MS+LRI
1-hexanol	floral	3,05E+05 ^a	nd	4,49E+04 ^b	nd	881	-	MS
3-Nonen-2-ol		nd	6,18E+04	nd	nd	929	-	MS
Linalol	cítrico, floral, fragrância de flores cítricas	1,02E+05 ^b	1,39E+05 ^b	nd	8,67E+05 ^a	1110	1091	MS+LRI
Álcool fenetílico	arborizado (árvore-rosa-mel), floral	1,61E+06 ^b	3,63E+06 ^{a,b}	2,31E+06 ^{a,b}	4,22E+06 ^a	1137	1098	MS+LRI
1-Nonanol	óleo de citronela, cítrico	nd	7,73E+05 ^a	nd	5,31E+05 ^a	1186	1163	MS+LRI
Ésteres								
Propanoato de etila	doce, frutado	7,04E+04 ^b	2,84E+04 ^b	3,59E+04 ^b	9,65E+05 ^a	718	688	MR+LRI
Ácido butírico, éster 2-metilbutilo	frutado	9,56E+06 ^a	7,81E+06 ^a	nd	nd	749	-	MS
Ácido propanóico éster de dimetila	frutado, maçã, banana, abacaxi	2,54E+05 ^a	3,89E+05 ^a	1,78E+05 ^a	1,81E+05 ^a	764	745	MS+LRI
Acetato de 1-Pentanol, 2-metil		nd	nd	4,34E+04	nd	779	-	MS
Butirato de etila	banana, abacaxi	1,56E+05 ^a	3,06E+05 ^a	1,04E+05 ^a	2,16E+05 ^a	801	787	MS+LRI

Acetato de (E) -crotonate		1,28E+05 ^{a,b}	6,22E+04 ^b	3,88E+04 ^b	1,89E+05 ^a	854	827	MS+LRI
Ácido butanoico éster de dimetila	frutado, doce, maçã, banana, uva	5,31E+04 ^{a,b}	2,68E+04 ^b	7,65E+04 ^a	6,11E+04 ^{a,b}	855	839	MS+LRI
Isovalerato de dietila	Herbáceo, abacaxi, uva, frutado, doce	9,71E+04 ^a	5,39E+05 ^a	1,71E+05 ^a	1,08E+05 ^a	859	840	MS+LRI
Acetato de Isoamila	banana	4,36E+05 ^{a,b}	6,57E+05 ^a	3,54E+05 ^b	2,60E+05 ^b	883	861	MS+LRI
Acetato de 2-butanoato		7,56E+04 ^a	1,34E+05 ^a	7,14E+04 ^{a,b}	nd	885	868	MS+LRI
Hexanoato de etila	frutado	1,61E+06 ^a	4,81E+06 ^a	2,35E+06 ^a	2,52E+06 ^a	1005	985	MS+LRI
Hex-4-enóico, éster etílico		nd	3,34E+05	nd	nd	1008	-	MS
Acetato de 2-hexenoato de metilo		nd	1,46E+05 ^a	7,47E+04 ^b	nd	1055	-	MS
Éster vinílico de geranilo	herbáceo, floral, anis doce	nd	nd	8,41E+04	nd	1070	1082	MS+LRI
Lactato de Isoamila	lático, framboesa	nd	nd	6,54E+04	nd	1082	1084	MS+LRI
Heptanoato de etila	uva, frutado	nd	3,39E+05 ^a	6,66E+04 ^{a,b}	1,24E+05 ^{a,b}	1105	1111	MS+LRI
Succinato de dietila	frutado, maçã, morango	3,70E+06 ^a	4,37E+06 ^a	1,54E+06 ^a	3,56E+06 ^a	1170	1149	MS+LRI
Octanoato de etila	maçã, vinoso	3,55E+06 ^a	1,38E+05 ^b	1,44E+05 ^b	nd	1180	1224	MS+LRI
Ácido Acético benzeno de etila		nd	nd	6,60E+04	nd	1270	-	MS
Decanoato de metila		nd	1,45E+05	nd	nd	1333	1382	MS+LRI
Decanoato de etila	frutado, oleoso, floral	9,32E+05 ^b	7,46E+06 ^a	1,69E+06 ^b	3,09E+06 ^b	1398	1583	MS+LRI
Dodecanoato de etila	frutado, oleoso, floral	4,45E+05 ^a	1,36E+05 ^b	nd	1,40E+05 ^b	1590	-	MS
Hexadecanoato de etila		9,83E+04 ^a	nd	nd	5,77E+04 ^b	1861	-	MS
Terpenos								
Cinnamol	doce, canela	5,39E+04 ^b	2,62E+05 ^a	3,89E+04 ^{a,b}	nd	903	-	MS

Terpinoleno	anis (erva-doce), óleo de hortelã	nd	3,65E+05 ^a	9,39E+04 ^a	2,52E+05 ^a	1028	1089	MS+LRI
o-Cimene	óleo essencial de tomilho	nd	1,12E+05 ^a	1,44E+05 ^a	nd	1037	1022	MS+LRI
Limoneno	cítrico, floral, verde	2,41E+04 ^b	2,63E+05 ^a	nd	nd	1041	1028	MS+LRI
α -Pino		nd	5,52E+04	nd	nd	1042	-	MS
Eucaliptol	óleo de eucalipto	5,30E+04 ^a	8,99E+04 ^a	5,83E+04 ^a	9,04E+04 ^a	1047	1030	MS+LRI
4-Terpinenil acetate		nd	5,85E+04 ^a	3,79E+04 ^a	nd	1048	1270	MS+LRI
α -Terpineno	cítrico, limão, lima	nd	3,27E+05	nd		1098	-	MS
α -Propionato de terpinilo		nd	nd	nd	2,66E+06	1214	-	MS
α -Terpineol	lilás lírio do vale (floral)	3,72E+06 ^a	3,46E+05 ^a	9,58E+04 ^a	3,58E+05 ^a	1224	1285	MS+LRI
α -terpineol, acetato		9,27E+04 ^b	5,04E+05 ^a	1,03E+05 ^b	9,56E+04 ^b	1264	-	MS
1,1,6-trimetil-1,2-di-hidronaftaleno	fermento	nd	1,05E+05 ^b	6,12E+05 ^a	nd	1392	1336	MS+LRI
Aldeídos e Cetonas								
Butanal	cheiro acre (picante, ácido)	3,19E+04	nd	nd	nd	< 600	-	MS
Piruvaleído	ácido-doce	nd	4,50E+04	nd	nd	<600	-	MS
Acetaldo		nd	nd	3,06E+05	nd	<600	-	MS
Piruvaleído dimetilico		nd	nd	7,52E+04	nd	731	644	MS+LRI
3,2-Heptanona	frutado, abacaxi, maracujá	nd	6,87E+04		nd	794	-	MS
Ionona	óleo de rosas	2,42E+05 ^c	3,48E+06 ^a	1,53E+06 ^{b,c}	2,17E+06 ^{a,b}	1294	-	MS
Aminas								
Etilamina		3,75E+05	nd	nd	nd	<600	-	MS

Dimetilamina	amoniacal	1,12E+05 ^a	8,29E+04 ^b	nd	nd	<600	-	MS
Outros		nd	nd	nd	nd			
Ácido acético	vinagre	4,18E+05	nd	nd	nd	<600	<600	MS+LRI
Ácido Tioacético	borrachudo	nd	nd	nd	3,01E+06	717	-	MS
Acetal	herbáceo	7,00E+05	nd	nd	nd	733	-	MS
Trans Whiskeylactone		nd	nd	1,08E+05	nd	827	-	MS
2H-pirano, tetra-hidro-2,2,6-trimetil-6-vinil		nd	1,39E+05 ^{a,b}	nd	3,41E+05 ^a	979	960	MS+LRI

¹Descrição do aroma obtido a partir de banco de dados disponível na web em: <http://www.odour.org.uk> e Jiang et al, 2013;

² Valores de “peak area count”, dados médios da injeção em triplicata das amostras;

³LRI (literatura) de Jiang et al., 2013 e Weldegergis et al., 2011;

⁴MS + LRI, espectro de massa e LRI de acordo com aqueles de um composto que correu na coluna VF-5ms; MSespectro de massa de acordo com o espectro de referência, na base de dados de espectro de massa NIST / EPA / NIH e LRI que concordam com os da literatura

nd: Composto não identificado.

⁵IS (Vinho Isabel), IsB (Vinho Isabel e Bordô), IsSC (Vinho Isabel, Bordô, Seibel e Concord), IsBb (Isabel e Bordô)

3.2.1 Álcoois

Verificou-se que apenas o 1-propanol e o álcool fenetílico foram identificados em todos os vinhos e com maior valor de área dos picos dentre os demais alcoóis identificados. O 1-propanol está associado ao aroma alcoólico e o álcool fenetílico ao aroma floral. Outro álcool detectado foi o 1-hexanol, apenas nos vinhos Is e IsSC e diferem entre si ($p < 0,05$), este está associado ao aroma herbáceo nos vinhos (Rocha, Coutinho, Delgadilho, 2004). Nos vinhos IS, IsB e IsBb foi detectado a presença do linalool, de acordo com Jiang et al. (2013) este composto atribui aroma floral. Dentre os dez alcoóis identificados o vinho IsB apresentou maior variabilidade dos compostos. Os álcoois são compostos que podem ser sintetizados por meio de produtos secundários do metabolismo da levedura através de dois mecanismos: através da via anaeróbica a partir da glicose ou pela via catabólica dos seus aminoácidos correspondentes (valina, leucina, fenilalanina e iso-leucina) ou podem ser sintetizados nas uvas, formados nas operações pré-fermentativas (esmagamento, prensagem e contato pelicular) (Farinã et al., 2014).

3.2.2 Ésteres

Os ésteres, compostos mais abundantes nos vinhos, tiveram destaque para o ácido propanóico éster de dimetila, butirato, hexanoato, succinato e octanoato de etila, que foram identificados em todos os vinhos; além do ácido butírico, éster 2-metilbutilo, detectado apenas em dois vinhos (Is e IsB). Estes compostos contribuem para o aroma frutado do vinho, oriundos da reação da acetil-CoA com álcoois superiores que são formados a partir da degradação de aminoácidos ou de hidratos de carbono (Welke et al., 2012). Estão associados aos descritores de aroma de frutas, quais sejam: ácido butírico, éster 2-metilbutilo e hexanoato de etila a aroma de maçã; ácido propanóico éster de dimetila e butirato de etila a aroma de abacaxi; succinato de etila a aroma de maçã e morango (Jiang et al., 2013). Em sua pesquisa Tao et al. (2008) detectou a presença de acetato de isoamila, lactato de isoamila e acetato de octanoato em vinho tinto de uva vinífera e verificou que estes têm notas de aroma relacionado ao de banana, framboesa e frutado, respectivamente, e os associou a uma contribuição positiva para a qualidade do vinho. Nesta pesquisa detectou-se o acetato de isoamila em todos os vinhos e o lactato de isoamila apenas no vinho IsSC.

3.2.3 Terpenos

O eucaliptol, α -terpineol e α -terpineol, acetato foram encontrados em todos os vinhos e contribuem para o aroma de óleo essencial de eucalipto e floral, respectivamente. Chamou a atenção que no vinho IsB (Região Sul) foi detectado o maior número de compostos terpênicos, sendo o α -Terpineno o composto encontrado apenas neste vinho e associado ao aroma de cítrico, limão e lima. De acordo com Weldegergis et al. (2011) a composição de terpeno pode variar nos vinhos conforme a região de produção, composição de uvas, e variações das condições de fermentação. Em seu estudo eles detectaram também a presença de Terpinoleno Limoneno, 4-Terpinenil acetate, o-Cimene, Eucaliptol, α -Terpineno, α -Terpineol.

Cita-se que os compostos terpênicos podem ser localizados nas uvas na sua forma livre ou conjugada, podendo ser liberados pela ação de enzimas endógenas presentes nas películas durante o processo de esmagamento da uva daí a sua presença no mosto. Eles pertencem aos constituintes vegetais secundárias, são sintetizados biologicamente através da via citosólica do ácido-mevanólico a partir de três moléculas de acetil-CoA ou a partir da via do piruvato e gliceraldeído-3-fosfato (Robinson et al., 2014).

3.2.4 Aldeídos e Cetonas

A composição de aldeídos e cetonas foi variável entre os vinhos estudados. Observou-se que o butanal foi encontrado apenas no vinho IS (Nordeste do Brasil), e contribui para o aroma acre, ou seja, atribui ao vinho um odor desagradável; paralelamente, o 3,2 -heptanone foi encontrado apenas no vinho IsB (Sul do Brasil), e confere aroma frutado ao vinho. Ionona foi detectada em todas as amostras de vinhos analisadas e atribui aroma de óleo de rosa; e que para este composto o vinho IS difere estatisticamente ($p < 0,05$) das demais amostras. Segundo Azevêdo et al.(2007) aldeídos e cetonas afetam as características sensoriais das bebidas, pois a presença pode ser um indicador de deterioração. Em contrapartida também pode ser responsável pela qualidade sensorial do produto, sendo portanto marcadores negativos ou positivos para bebida, sendo influenciados pela presença da sua concentração. Portanto, para o vinho IS a presença destes compostos coopera de forma negativa para o aroma indicando que necessidade de melhoria do processo produtivo.

3.2.5 Aminas

Não foram detectadas aminas no vinho IsSC; a etilamina foi encontrada apenas no vinho IsBb, mas a dimetilamina foi encontra nos vinhos IS e IsB e esta pode contribuir

para o aroma amoniacal dos vinhos. Bakker e Clarke (2012) verificou a presença de etilamina em vinhos e relataram que sua presença pode ter sido influenciada pelo processo de vinificação. A sua contribuição para o aroma do vinho não foi estabelecida.

3.2.6 Outros Compostos

O ácido acético foi observado apenas no vinho IS (Nordeste do Brasil) e pode ser usado como um indicador da necessidade de melhoria do processo de produção do vinho da agricultura familiar. Enfatiza-se que o ácido acético confere aroma de vinagre ao vinho considerando um “*off flavours*” e indicativo de contaminação bacteriana no processo de fermentação. No entanto, também foi detectado a presença do ácido tioacético no vinho IsBb (Região Sul), que é um composto organossulfurado, apresenta forte aroma de borracha (Perestrelo et al., 2006). Também foi identificado uma lactona no vinho IsSC, composto pirano nos vinhos IsB e IsBb e um acetal, que confere notas de aroma herbáceo no vinho IS.

3.3 Análise Sensorial

Um total de 14 descritos (Tabela 4) do aroma de vinhos tintos foram selecionados pelos julgadores, sendo estes: floral, pungente, frutas tropicais, frutas maduras, quente, frutas vermelhas, uva madura, amadeirado, licor, doce, especiarias, acidez volátil, caramelizado, oxidado.

O perfil gerado para o atributo aroma dos vinhos encontra-se apresentados de modo ilustrativo na Figura 2, o qual trata-se de uma figura de coordenadas polares e seus eixos apresentam as escalas de intensidade (0 a 9), onde o valor zero da escala situa-se no centro, e o valor máximo no extremo exterior.

Portanto, demonstrou-se a média de intensidade que a equipe sensorial gerou para cada vinho, observa-se que quanto aos descritores de aroma quente, pungente, doce, licor e de uva madura tem-se uma variabilidade entre o vinho produzido na unidade de agricultura familiar com os demais vinhos, que apresentaram um perfil sensorial semelhante entre si.

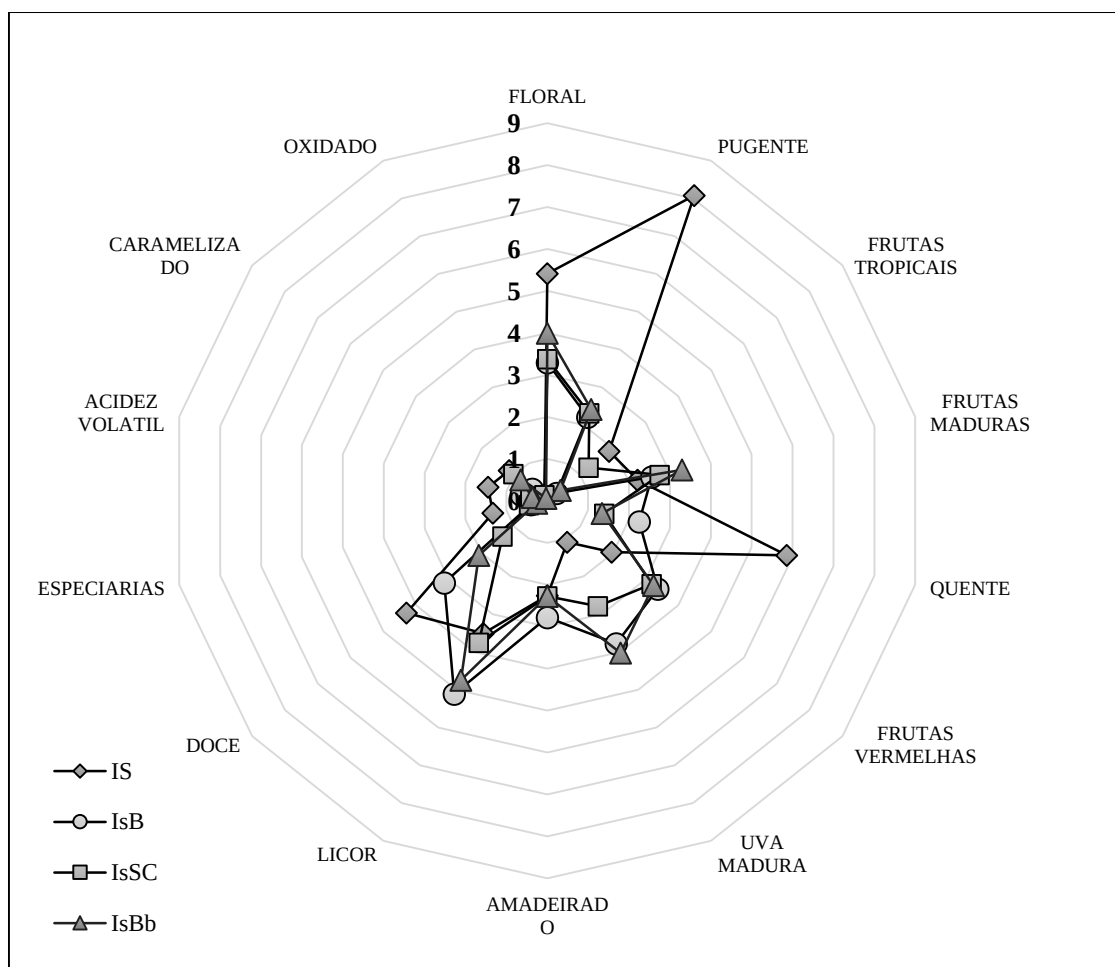


Figura 2: Perfil Sensorial quanto ao atributo Aroma de vinhos tintos com uva Isabel

De modo geral, segundo valores apresentados na Tabela 4, verificou-se diferença estatística ($p < 0,05$) para os descritores - floral, pungente, frutas tropicas, frutas maduras, quente, uva madura e especiarias – entre os vinhos produzidos em diferentes regiões.

Tabela 4: Médias da equipe sensorial com relação ao atributo aroma que caracteriza os vinhos com uva Isabel

ATRIBUTOS	VINHOS			
	IS	IsB	IsSC	IsBb
Floral	5,4 ^a	3,3 ^b	3,4 ^b	4,0 ^b
Pungente	8,1 ^a	2,2 ^b	2,3 ^b	2,4 ^b
Frutas Tropicais	1,9 ^a	0,3 ^c	1,3 ^{a, b}	0,4 ^c
Frutas Maduras	2,2 ^a	2,6 ^a	2,8 ^a	3,3 ^a
Quente	5,9 ^a	2,2 ^b	1,4 ^b	1,3 ^b
Frutas Vermelhas	2,0 ^b	3,4 ^a	3,2 ^{a, b}	3,2 ^{a, b}
Uva Madura	1,1 ^c	3,8 ^{a, b}	2,8 ^b	4,0 ^a
Amadeirado	2,3 ^a	2,8 ^a	2,3 ^a	2,3 ^a
Licor	3,5 ^b	5,1 ^a	3,8 ^b	4,8 ^{a, b}
Doce	4,3 ^a	3,1 ^{a, b}	1,4 ^c	2,1 ^{b, c}
Especiarias	1,3 ^a	0,4 ^b	0,4 ^b	0,3 ^b
Acidez Volátil	1,4 ^a	0,6 ^{a, b}	0,4 ^b	0,4 ^b
Caramelizado	1,2 ^a	0,5 ^a	1,0 ^a	0,8 ^a
Oxidado	0,2 ^a	0,1 ^a	0,2 ^a	0,1 ^a

IS (Vinho Isabel), IsB (Vinho Isabel e Bordô), IsSC (Vinho Isabel, Bordô, Seibel e Concord), IsBb (Isabel e Bordô)

Os aromas frutados foram os mais percebidos na avaliação sensorial dos vinhos tinto Isabel, confirmando o fato dos ésteres terem sido o maior grupo de compostos identificados na análise de voláteis, na qual estes compostos contribuem de forma positiva para o aroma do vinho. Os ésteres de etila (Acetato, Propanoato, Isobutirato, Butirato, Isovalerato, Hexanoato) que foram detectados nos quatro vinhos de uva Isabel provavelmente contribuíram na percepção dos julgadores ao analisar os vinhos. É importante enfatizar que os vinhos mesmo sendo secos foi detectada a percepção do aroma doce, talvez esta percepção pode ter ocorrido pela possível presença de açúcar residual presente em cada vinho, além disso segundo Jackson (2008) o conteúdo alcoólico e de glicerol pode reforçar a percepção da doçura no vinho.

O Heptanoato de etila, que confere aroma de uva, foi detectado apenas nos vinhos da Região Sul, explicando o fato da diferença estatística existe entre estes vinhos e o vinho IS, na percepção dos julgadores quanto ao descritor de uva madura. Tecchio, Miele e Rizzon (2007) reportaram que os vinhos elaborados com uvas *Vitis labrusca*,

caracterizaram-se também por possuir aroma/sabor frutado, em função da presença dos ésteres.

A percepção do aroma floral dos vinhos tinto de uva Isabel resultou provavelmente da presença dos compostos 1-hexanol, Linalool, Limonene, α -Terpineol e Ionone, enfatizando-se que tanto o aroma frutado quanto o floral, conferem ao vinho tinto um aroma avinhado e fresco.

O aroma pungente e quente que apresentou-se destacado no vinho IS, provavelmente resultou da presença dos álcoois superiores, principalmente do composto 1-propanol, composto este que confere notas de aroma alcoólico e pungente, estes compostos são conhecidos por produzir “lágrimas” sendo um apsceto de qualidade para o vinho.

Outro descritor de aroma que apresentou diferença significativa entre os quatro vinhos foi o de acidez volátil, definido como aroma característico de ácido acético, por sua vez, este composto foi apenas identificado no vinho IS.

Para determinar as possíveis relações entre os atributos sensoriais de aroma dos vinhos analisados, optou-se pela realização da análise de correlação de Pearson. Foram observadas correlações positivas entre os atributos pungente em relação aos atributos floral ($r= 0,95$), quente ($r=0,98$), especiarias ($r=0,98$) e acidez volátil ($r= 0,96$), também entre, uva madura e frutas vermelhas ($r= 0,94$), especiarias e quente ($r= 0,97$), acidez volátil e quente ($r= 0,99$) e acidez volátil e especiarias ($r=0,96$).

Correlações negativas também foram observadas entre frutas vermelhas em relação aos atributos pungente ($r= -0,99$), quente ($r= -0,95$) e especiarias ($r= -0,99$), entre uva madura e frutas tropicais ($r= -0,97$), licor e frutas tropicais ($r=-0,97$), especiarias e uva madura ($r= -0,95$), caramelo e licor ($r=-0,96$), isto significa que a intensidade dos atributos de cada par é inversamente proporcional.

3.4 Análise de Componentes Principais

A análise do perfil de compostos voláteis e os resultados da Análise Descritiva Quantitativa para o atributo aroma dos vinhos foram submetidas a Análise de Componentes Principais (ACP). Quanto a análise do perfil de compostos voláteis utilizou-se o somatório das classes químicas e representados em valores de “peak area count”.

Na Figura 3a as classes dos compostos químicos são representadas por vetores que caracterizam os vinhos que estão próximos a eles e as amostras são representadas por triângulos, sendo cada vértice uma repetição. Os vinhos IS, IsSC e IsBb apresentaram

perfis semelhantes com relação à área da cada classe de composto químico. O vinho IsB destacou-se dos demais, apresentado perfil distinto.

Os vinhos IS, IsSC e IsBb caracterizam-se pela presença de amins, terpenos e outras classes de compostos químicos, pelo Eixo I que explica 40% da variação dos vinhos indica que quanto mais à esquerda estiver a localização dos vetores maior a área relativa destas classes de compostos nos vinhos. O vinho IsB destacou-se dos demais vinhos por apresentar maior valores de áreas de álcoois, ésteres, aldeídos e cetonas.

Com relação a análise descritiva quantitativa o Gráfico da ACP (Figura 3b), os descritores do aroma estão indicados por vetores e os vinhos representados por hexágono onde cada vértice é uma repetição. Neste tipo de análise quanto maior a decomposição do vetor nos eixos dos componentes, maior sua importância para avaliar as diferenças e similaridades entre os vinhos. Observou-se que a Componente Principal (CP1) explicou 65% da variabilidade entre os vinhos e a pouca variabilidade foi explicada pelo segundo Componente (15%), devido principalmente aos descritores amadeirado, frutas vermelhas, licor, uva madura e fruta madura.

O vinho IS caracterizou-se por maior intensidade dos atributos pungente, quente, caramelizado, doce, oxidado, acidez volátil, frutas tropicais e especiarias, pelos testes da ANOVA e Tukey da Tabela 4 mostram diferenças significativas entre o vinho IS dos demais para estes atributos. Enquanto que os vinhos IsB e IsBb apresentaram maior intensidade de frutas vermelhas, uva madura, fruta madura, licor e amadeirado e menores intensidades destes descritores foi detectado no vinho IsSC.

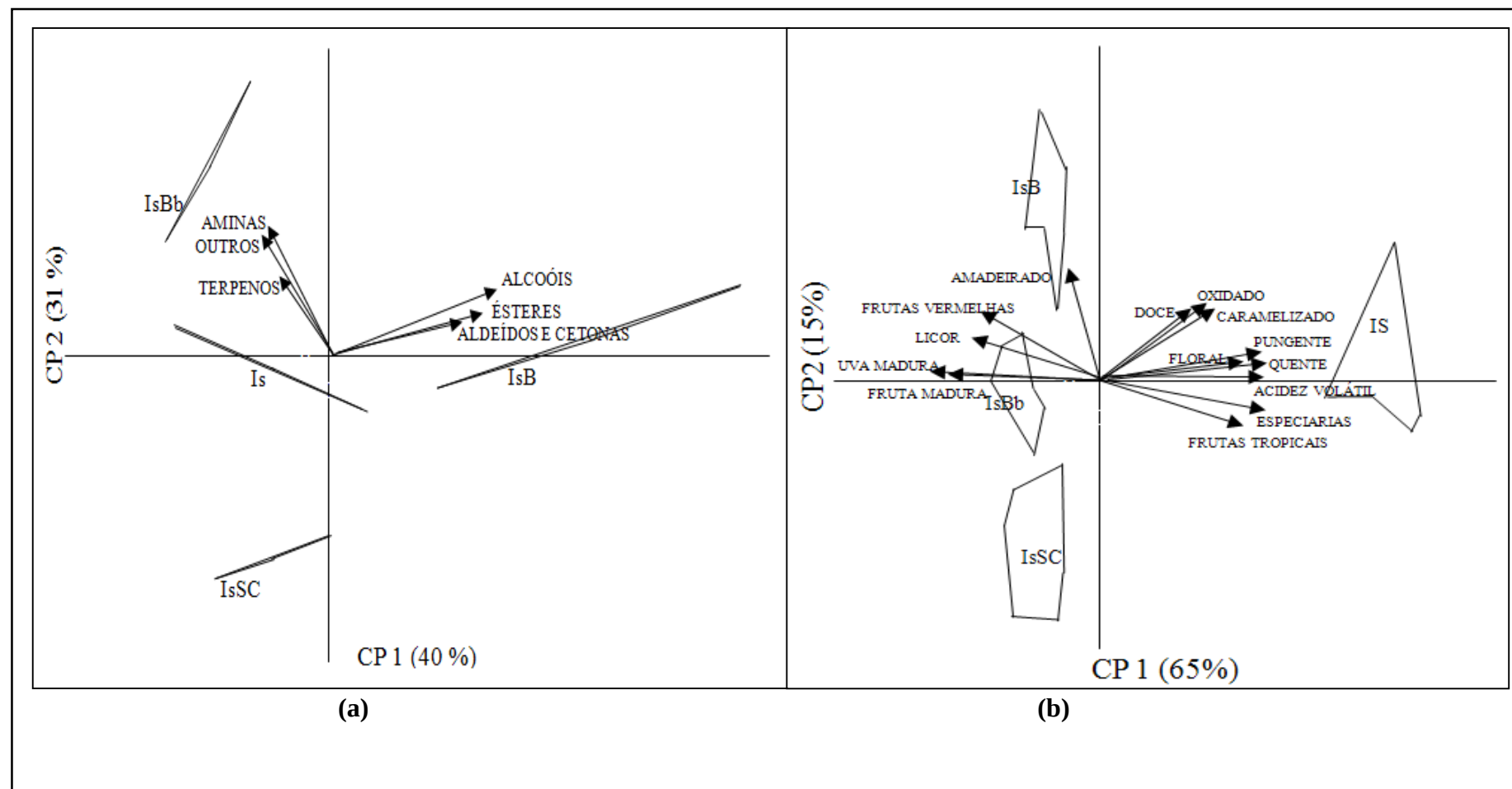


Figura 3: Projeção do perfil de compostos voláteis por classes químicas e amostras de vinhos tintos produzidos com uvas Isabel nas duas primeiras Componentes Principais (a) e Projeção dos descritores de aroma e amostras de vinhos tintos produzidos com uvas Isabel nas duas primeiras Componentes Principais (b).

4. Conclusão

Cinquenta e oito compostos voláteis foram identificados no perfil de voláteis dos vinhos tintos, com destaques para os ésteres (40 %), seguido pelos terpenos (20%), álcoois (17 %), aldeídos e cetonas (10 %), aminas (3 %) e apenas 8 % foram incluídos em outras classes de compostos. Os vinhos tintos de uva Isabel foram caracterizados sensorialmente por 14 descritores, observando-se que os aromas descritores pungente, quente e acidez volátil, obtiveram as maiores notas no vinho proveniente do Nordeste do Brasil e, foram importantes para diferenciá-la das amostras produzidas no Sul do Brasil ($p < 0,05$). A análise multivariada PCA corroborou para esta interpretação de discriminação entre as amostras, observando-se que os descritores frutados foram os que contribuíram mais fortemente para o perfil de aroma dos vinhos analisados. Logo, conclui-se que o vinho IS (Região Nordeste) apresenta potencial na sua qualidade sensorial e aromática, no entanto melhoria no processo produtivo devem ser introduzidas.

Referências

Antalick, G., Perello, M.-C., Revel, G. de. 2010. Development, validation and application of a specific method for the quantitative determination of wine esters by headspace-solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry. *Food Chemistry*, 121:1236–1245.

Azevêdo, L. C. de, Reis, M. M., Silva, L. A., Andrade, J. B. 2007. Efeito da presença e concentração de compostos carbonílicos na qualidade de vinhos. *Química Nova*. 30:1968-1975.

Barnabé, D.; Filho, W.G.V.; Bolini, H.M. Quantitative Descriptive Analysis of Wines Produced From Niágara Rosada and Bordô Grapes. 2007. *Brazilian Journal of Food Technology*, 10: 122-129.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Lei nº 10970, de 12 de novembro de 2004. Normas referentes à complementação dos padrões de identidade e qualidade do vinho e dos derivados da uva e do vinho. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br> > Acesso em: 28 dez. 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Instrução Normativa Nº 24, de 28 de setembro de 2005. Dispõe sobre os métodos analíticos de bebidas e vinagre. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 28. 2005.

Biasoto, A.C.T., Netto, F.M., Marques, E.J.N., Silva, M.A.A.P..2014. Acceptability and preference drivers of red wines produced from *Vitis labrusca* and hybrid grapes. *Food Research International*. 62:456-466.

Canuti ,V., Conversano, M., Calzi, M.L., Heymann, H., Matthews, M., Ebeler, S.E. 2009.Headspace solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry for profiling free volatile compounds in Cabernet Sauvignon grapes and wines. *Journal of Chromatograph A*, 1216: 3012–3022.

Castilhos, M. B.M.; Silva, A.C. C.; Bianchi, V. L. D. Effect of grape pre-drying and static pomace contact on physicochemical properties and sensory acceptance of Brazilian (Bordô and Isabel) red wines.2012.*European Food Research and Technology*, 235:345–354.

Damásio, M. H., &Costell, E. 1999. Análisis sensorial descriptivo: generación de descriptores y selección de catadores. *Revista Agroquímica y Tecnología de Alimentos*, 31:165–178.

Del Prete, V. et al. 2009. Occurrence of biogenic amines in wine: The role of grapes. *Food Chemistry*. 112:474-481.

Dórea, H.S.; Gaujac, A.; Navickiene, S. Microextração em fase sólida: aspectos termodinâmicos e cinéticos.2008.*Scientia plena*, 4:1-7.

Fariña, L., Villar, V., Ares, G., Carrau, F., Dellacassa, E., Boido, E. 2014.Volatile composition and aroma profile of Uruguayan Tannat wines. *Food Research International*.69:244-255.

Green, J.A; Parr, W.V.; Breitmeyer, J.; Valentin, D.; Sherloc, R. 2011. Sensory and chemical characterisation of Sauvignon blanc wine: Influence of source of origin. *Food Research International*, 44:2788–2797.

Jokie Bakker, Ronald J. Clarke.2012. *Wine Flavour Chemistry*. Wiley-Blackweel.

Jiang,B., Xi,Z.,Luo,M.,Zhang,Z. 2013.Comparison on aroma compounds in Cabernet Sauvignon and Merlot wines from four wine grape-growing regions in China. *Food Research International*. 51:482-489.

King, E. S.; Stoumen, M.; Buscema, F.; Hjelmeland, A.K.; Ebeler, S.E.; Heymann, H., Boulton, R.B. Regional sensory and chemical characteristics of Malbec wines from Mendoza and California.2014.*Food Chemistry*,143:256–267.

Manfroi, L., Miele, A., Rizzon, L.A., Barradas, C.I.N.2006. Composição físico-química do vinho Cabernet Franc proveniente de videiras conduzidas no sistema de lira aberta. *Food Science and Technology (Campinas)*. 26: 290-296.

Meilgaard, M. R., Civillie, G. V., & Carr, B. T. (1999). Sensory evaluation techniques (3rd ed). Boca Raton, FL: CRC Press.

Moskowitz, H. R. 1983. Product testing and sensory evaluation of foods. Westport: Food & Nutrition Press, 605.

Noble, A. C., Arnold, J., Buechsenstein, A., Leach, E. J., Schmidt, J. O., & Stekrm, P. M. 1987. Modification of a standardized system of wine aroma terminology. American Journal of Enology and Viticulture, 38:143–146.

Oliveira, L.C., Mamede, M.E.O. Sensory profile and contribution of major components of aroma in dry red wine quality. 2012. Vértices. 14:7-25.

Perestrelo R, Albuquerque FF, Marques JC, Câmara JS. 2006. Analytical characterization of the aroma of Tinta Negra Mole red wine: Identification of the main odorants compounds. Analytica Chimica Acta. 563:154-164.

Rizzon, L. A; Miele, A. 2004. Efeito da safra vitícola na composição da uva, do mosto e do vinho Isabel da Serra Gaúcha, Brasil. Ciência Rural. 36: 959-964.

Rizzon, L. A; Miele, A, Meneguzzo, J. Avaliação da cv. Isabel para a elaboração de vinho tinto. 2000. Food Science and Technology (Campinas). 20

Robinson, A.L., Boss, P.K., Solomon, P.S., Trengove, R.D.; Heymann, H., Ebeler, S.E. 2014. Origins of Grape and Wine Aroma. Part 1. Chemical Components and Vinicultural Impacts. American Journal of Enology and Viticulture. 65:1.

Rombaldi, C.V., Bergamasqui, M., Lucchetta, L., Zanuzo, M., Silva, J.A. 2004. Produtividade e qualidade de uva, cv. Isabel, em dois sistemas de produção. Revista Brasileira de Fruticultura. 26: 89-91.

Sagrati, G., Maggi, F., Caprioli, G., Cristalli, G., Ricciutelli, M., Torregiani, E., Vittori, S. 2012. Comparative study of aroma profile and phenolic content of Montepulciano monovarietal red wines from the Marche and Abruzzo regions of Italy using HS-SPME–GC–MS and HPLC–MS. Food Chemistry. 132:1592.

STATSOFT INC. Statistica data analysis system version 5.0. Tulsa: Statsoft Inc., 2001.

Stone, H. S., & Sidel, J. L. 2004. Sensory evaluation practices (3rd ed). Amsterdam: Elsevier.

Stone, H. S., Sidel, J. L., Oliver, S., Woosley, A., & Singleton, R. C. 1974. Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. Food Technology, 28, 24–34.

Tao, Y.; Wang, L.H.H; Zang, L. 2008. Volatile compounds of young Cabernet Sauvignon red wine from Changli County (China) Journal of Food Composition and Analysis, 21:689-694.

Tecchio, F.M.; Miele, A.; Rizzon, L.A. 2007. Características Sensoriais do vinho Bordô. *Pesquisa agropecuária brasileira*.42:897-899.

Weldegeris, B.T., Villiers, A., McNeish, C., Seethapathy,A.M., Górecki,T.,Crouch,A.M.2011. Characterisation of volatile components of Pinotage wines using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GCxGC-TOFMS). *Food Chemistry*.129:188-199.

Welke,J. E., Manfroí, V., Zanus, M., Lazarotto, M., Zini, C. A. 2012.Characterization of the volatile profile of Brazilian Merlot wines through comprehensive two dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 1226:124– 139.

Welke, J. E., Manfroí, V., Zanus,M., Lazarotto, M., Zini,C. A. 2013. Differentiation of wines according to grape variety using multivariate analysis of comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flightmass spectrometric detection data. *Food Chemistry*, 141:3897–3905.

Zhang M., Pan, Q., Guoliang, Y., Duan, C.2011. Using headspace solid phase micro-extraction for analysis of aromatic compounds during alcoholic fermentation of red wine. *Food Chemistry*. 125:743–749.

Website: www.odour.org.uk. Acesso em 09/08/2014.

5. CONCLUSÃO

O vinho produzido na Região nordeste apresentou parâmetros de qualidade e com potencial para consumo, mas necessita do emprego das Boas Práticas de Fabricação no processo produtivo, a fim de enquadrá-lo em todas as faixas de limites dos Padrões de Identidade e Qualidade, exigido pela legislação Brasileira vigente para vinhos.

Em geral, os vinhos produzidos na Região Sul, tradicional região produtora de vinho tinto, apresentaram concentrações de compostos fenólicos, flavonóides e antocianinas superiores em relação ao vinho do Nordeste. Estes valores resultaram em uma maior capacidade antioxidante destes vinhos em relação aos métodos ABTS e ORAC; no entanto, o vinho IS destacou-se por maior capacidade antioxidante frente ao radical DPPH em consequência da presença do ácido trans-cinâmico, além de apresentar concentrações de resveratrol dentro da faixa dos demais vinhos analisados.

Para a extração do maior número de compostos voláteis utilizou-se a fibra SPME e através da otimização as condições ótimas para o processo de extração dos compostos voláteis de vinho tinto foram em 15 minutos de tempo de equilíbrio, 35 minutos de tempo de extração a uma temperatura de 30 °C.

Foi possível através da análise de compostos voláteis e com a sensorial perceber que os vinhos se caracterizam como amostras de aroma frutado, sendo os ésteres a maior classe de compostos identificada. Este resultado já era esperado, uma vez que este aroma é característico de uva americanas. Alguns descritores aromáticos negativos obtiveram as maiores notas no vinho tinto da Região nordeste e foram importantes para distingui-la dos vinhos tintos comerciais, onde a análise multivariada PCA corroborou para esta interpretação de discriminação entre as amostras.

Estas diferenças e semelhanças dos vinhos pode ser marcada pelas diferentes cultivares que compõe cada vinho, processo de fermentação a qual são submetidos e pela região ao qual são produzidos. Estudos avaliando a potencialidade físico-química destes vinhos comparando-os com vinhos elaborados a partir de uvas viníferas seria uma sugestão para estimar o quão apresentam propriedades semelhantes ou diferentes entre si,

Como perspectivas de estudos para vinhos produzidos com a uva Isabel tem-se: Avaliação dos efeitos das safras, das regiões produtoras (Sul, Sudeste e Nordeste), tipos de vinhos tintos e brancos, como também análise de vinhos seco, demi-seco, suave e doce.

ANEXOS

ANEXO 1: Aromas presentes em vinhos tintos segundo a Roda de Aromas® proposta por Noble et al. (1987) e respectivas referências utilizadas na presente pesquisa.

Descritor	Classe	Subclasse	Referência
Floral		Rosa	Pétalas de rosas embebidas em etanol a 10%
Especiarias		Pimenta do reino	2g de pimenta do reino moída (Companhia das ervas)
		Cravo da Índia	3.5g de cravos da Índia (Companhia das Ervas)
Frutado	Cítrico	Limão	2g de raspas de limão fresco e maduro
	Frutas Vermelhas	Amora silvestre	Geleia de amora diluído em água
		Morango	30g morango fresco e maduro esmagado
	Frutas de Árvore	Pêssego	32g de pêssego fresco e maduro esmagado
		Maçã	24g de maçã Fuji fresca e madura esmagada junto a 3mL de néctar de maçã (Del Valle)
		Uva	12 unidades de uva Isabel rosada esmagadas
		Suco de uva	45mL de suco de uva concentrado (Del Valle)
	Frutas tropicais	Abacaxi	15g de abacaxi Pérola fresco e maduro Cortado e levemente esmagado
		Melão	18g de melão fresco e maduro cortado
		Banana	4 fatias de 10mm de banana Prata fresca e madura esmagadas
	Frutas secas	Uva passa	10 unidades de uva passa esmagadas
		Ameixa seca	4 unidades de ameixa seca esmagadas
Vegetativo	Fresco	Gramma cortada	Gramma esmagada em água
		Menta	4 folhas de hortelã esmagadas
	Enlatado/cozido	Feijão-vagem	6 unidades de feijão-verde cozidas em 200mL de água por 5 minutos
	Seco	Chá	3,4g de chá preto (Mate leão)
Nozes		Amêndoa	4 unidades de amêndoa trituradas
Caramelizado	Caramelo	Mel	8g de mel de abelha
		Manteiga	Margarina (Deline)
Amadeirado	Fenólico	Baunilha	5 gotas de essência de baunilha em algodão

	Resinoso	Carvalho	1 pedaço de madeira Cabreúva embebido em água
Terra	Terra	Cogumelo	2 unidades de cogumelo cortadas
Químico	Enxofre	Dióxido de enxofre	250 mg de metabissulfito de potássio/ 100mL de água
	Pungente	Ácido acético	Solução de 20 mL de vinagre/ 50mL de água
Pungente	Quente	Álcool	Solução 15% v/v (15mL/100mL) de etanol em água
Microbiológico	Levedura	Fermento	Solução 0.5% (0.5g/100mL) de fermento biológico seco instantâneo (Dr Oeteker)
	Láctico	Ácido butílico	1 gota de ácido butílico em papel cromatográfico
		Ácido láctico	45g de iogurte natural (Paulista)

ANEXO 2: Coeficiente de correlação de Pearson entre médias dos parâmetros físico-químicos dos vinhos tintos com uva Isabel

	Cor a*	Cor b*	Cor L	Cor C	Cor h	Antocianinas	Fenólicos totais	Flavonoides totais	DPPH	ABTS	ORAC	Ácido protocateico	Ácido p-hidroxibenzoico	Ácido salicílico
Cor a*	1,000	0,702	0,704	0,890	0,593	-0,855	0,039	-0,676	0,435	0,057	-0,787	-0,533	-0,186	-0,116
Cor b*		1,000	1,000	0,949	0,990	-0,931	-0,675	-0,957	0,936	-0,516	-0,991	-0,898	-0,830	0,626
Cor L			1,000	0,950	0,989	-0,933	-0,673	-0,955	0,935	-0,518	-0,991	-0,900	-0,829	0,624
Cor C				1,000	0,894	-0,978	-0,411	-0,903	0,787	-0,320	-0,980	-0,820	-0,613	0,350
Cor h					1,000	-0,879	-0,773	-0,949	0,973	-0,588	-0,963	-0,904	-0,901	0,731
Antocianinas						1,000	0,389	0,825	-0,746	0,457	0,950	0,894	0,608	-0,367
Fenólicos totais							1,000	0,688	-0,882	0,676	0,583	0,640	0,967	-0,981
Flavonoides totais								1,000	-0,941	0,310	0,960	0,737	0,800	-0,588
DPPH									1,000	-0,565	-0,894	-0,815	-0,956	0,825
ABTS										1,000	0,412	0,804	0,737	-0,796
ORAC											1,000	0,856	0,753	-0,520
Ácido protocateico												1,000	0,809	-0,678
Ácido p-hidroxibenzoico													1,000	-0,953
Ácido salicílico														1,000

Continuação...

[illegible]

Continuação ...

	Catequina	Resveratrol	pH	Acidez total	Acidez volatil	Acidez fixa	Ácido tartárico	Ácido málico	Ácido succínico	Ácido láctico	Ácido acético
Cor a*	-0,915	-0,969	-0,819	-0,205	-0,092	-0,221	0,015	-0,087	-0,594	0,209	0,387
Cor b*	-0,907	-0,506	-0,905	0,526	0,643	0,506	0,719	0,636	0,154	0,833	0,928
Cor L	-0,907	-0,508	-0,907	0,523	0,641	0,504	0,717	0,635	0,152	0,832	0,927
Cor C	-0,980	-0,750	-0,948	0,240	0,370	0,220	0,464	0,373	-0,164	0,622	0,765
Cor h	-0,844	-0,378	-0,855	0,639	0,746	0,620	0,811	0,735	0,294	0,902	0,971
Antocianinas	0,919	0,707	0,994	-0,200	-0,370	-0,174	-0,452	-0,422	0,150	-0,590	-0,763
Fenólicos totais	0,355	-0,274	0,372	-0,979	-0,994	-0,972	-0,997	-0,942	-0,825	-0,969	-0,892
Flavonoides totais	0,916	0,499	0,769	-0,577	-0,629	-0,567	-0,713	-0,552	-0,161	-0,841	-0,881
DPPH	-0,753	-0,211	-0,711	0,788	0,850	0,775	0,903	0,800	0,462	0,971	0,982
ABTS	0,141	-0,268	0,525	-0,581	-0,745	-0,554	-0,715	-0,883	-0,620	-0,643	-0,709
ORAC	0,955	0,613	0,916	-0,429	-0,542	-0,411	-0,628	-0,528	-0,029	-0,765	-0,872
Ácido protocateico	0,696	0,322	0,919	-0,472	-0,658	-0,442	-0,698	-0,750	-0,246	-0,755	-0,892
Ácido p-hidroxibenzoico	0,540	-0,059	0,597	-0,895	-0,961	-0,881	-0,983	-0,940	-0,679	-0,991	-0,977
Ácido salicílico	-0,260	0,356	-0,372	0,953	0,996	0,942	0,984	0,987	0,864	0,931	0,871
Ácido siríngico	0,352	-0,127	0,652	-0,681	-0,836	-0,655	-0,830	-0,936	-0,611	-0,796	-0,860
Ácido gentístico	0,023	-0,560	0,189	-0,925	-0,956	-0,916	-0,917	-0,964	-0,945	-0,817	-0,734
Ácido vanílico	-0,702	-0,475	-0,273	0,349	0,253	0,361	0,341	0,056	-0,055	0,484	0,423
Ácido p-coumárico	-0,331	-0,812	-0,132	-0,804	-0,799	-0,800	-0,726	-0,819	-0,977	-0,570	-0,448
Ácido sinápico	-0,991	-0,844	-0,908	0,112	0,227	0,094	0,330	0,217	-0,309	0,507	0,655
Ácido trans-cinâmico	-0,694	-0,149	-0,750	0,784	0,880	0,766	0,921	0,873	0,508	0,967	1,000
Ácido caféico	-0,354	-0,826	-0,154	-0,792	-0,784	-0,789	-0,709	-0,805	-0,975	-0,550	-0,425
Ácido felúrico	0,311	-0,214	0,577	-0,768	-0,898	-0,745	-0,886	-0,974	-0,704	-0,841	-0,872
Ácido elágico	0,141	0,354	0,550	0,446	0,219	0,477	0,217	-0,006	0,383	0,198	-0,036
Rutina	-0,616	-0,945	-0,613	-0,630	-0,502	-0,646	-0,418	-0,434	-0,867	-0,250	-0,032
Quercetina	0,254	0,773	0,094	0,861	0,849	0,859	0,784	0,849	0,992	0,641	0,512
Kampferol	0,862	0,716	0,498	-0,181	-0,148	-0,185	-0,254	0,001	0,266	-0,433	-0,451
Catequina	1,000	0,801	0,869	-0,204	-0,295	-0,190	-0,399	-0,256	0,235	-0,574	-0,694

Resveratrol	1,000	0,669	0,420	0,330	0,431	0,226	0,330	0,769	0,028	-0,149
pH		1,000	-0,177	-0,365	-0,149	-0,439	-0,443	0,137	-0,564	-0,750
Acidez total			1,000	0,971	0,999	0,960	0,892	0,894	0,908	0,784
Acidez volatil				1,000	0,961	0,994	0,971	0,855	0,949	0,880
Acidez fixa					1,000	0,951	0,876	0,895	0,898	0,766
Ácido tartárico						1,000	0,955	0,796	0,979	0,921
Ácido málico							1,000	0,826	0,898	0,873
Ácido succínico								1,000	0,660	0,508
Ácido láctico									1,000	0,967
Ácido acético										1,000

Valores em vermelho correlação significativa ao nível de 5%.

ANEXO 3: Coeficiente de correlação de Pearson entre médias dos atributos sensoriais dos vinhos tintos com uva Isabel

	Floral	Pungente	Frutas tropicais	Frutas maduras	Quente	Frutas vermelhas	Uva madura	Amadeirado	Licor	Doce	Especiarias	Acidez volátil	Caramelo	Oxidado
Floral	1	0,954	0,707	-0,473	0,892	-0,948	-0,784	-0,527	-0,586	0,742	0,896	0,862	0,665	0,234
Pungente		1,000	0,816	-0,710	0,976	-0,995	-0,910	-0,401	-0,673	0,808	0,987	0,960	0,663	0,490
Frutas tropicais			1,000	-0,659	0,735	-0,866	-0,970	-0,624	-0,971	0,377	0,869	0,716	0,907	0,790
Frutas maduras				1,000	-0,811	0,696	0,792	-0,168	0,494	-0,733	-0,798	-0,840	-0,282	-0,822
Quente					1,000	-0,955	-0,872	-0,192	-0,557	0,903	0,974	0,998	0,504	0,513
Frutas vermelhas						1,000	0,938	0,473	0,742	-0,748	-0,988	-0,936	-0,733	-0,531
Uva madura							1,000	0,466	0,883	-0,587	-0,957	-0,861	-0,799	-0,784
Amadeirado								1,000	0,737	0,175	-0,363	-0,134	-0,894	-0,124
Licor									1,000	-0,147	-0,730	-0,530	-0,956	-0,755
Doce										1,000	0,782	0,917	0,096	0,246
Especiarias											1,000	0,965	0,677	0,623
Acidez volátil												1,000	0,462	0,530
Caramelo													1,000	0,531
Oxidado														1

Valores em negrito correlação significativa ao nível de 5%.

APÊNDICES

APÊNDICE 1: Ficha de Recrutamento



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

MESTRADO

QUESTIONÁRIO DE RECRUTAMENTO PARA ANÁLISE DE AROMAS EM VINHO TINTO

Prezado participante, convido você a responder este questionário cujo objetivo de sua aplicação é recrutar pessoas que possuam interesse e disponibilidade de tempo em participar de sensações de análise sensorial para identificação de aromas em vinho tinto seco produzidos por uvas Isabel.

MESTRANDA: NARCIZA MARIA DE OLIVEIRA ARCANJO

Nome: _____

Telefone (s): _____

E-mail (s): _____

Faixa etária: ☐ 21-30 ☐ 31-40 ☐ 41-50 ☐ 51-60 ☐ acima de 61Gênero: ☐ F ☐ MEscolaridade: ☐ Ensino Fundamental ☐ Ensino Médio ☐ Ensino Superior☐ Pós-GraduaçãoVocê é fumante? ☐ Sim ☐ NãoVocê consome vinho tinto? ☐ Sim ☐ NãoVocê tem o hábito de antes de consumir sentir o aroma do vinho tinto? ☐ Sim☐ NãoCom que frequência você consome vinho tinto? ☐ 1 vez por dia ☐ 1 vez por semana☐ 2-3 vezes por semana ☐ 1 vez por mês ☐ 2-3 vezes por mês ☐ raramente ☐ nunca

Qual o real motivo de você consumir ou não vinho tinto?

☐ por auxiliar na prevenção de algumas doenças cardiovasculares☐ por ser uma bebida dos “deuses”, saborosa☐ por ser uma bebida alcoólica

Existe algum alimento, condimento ou ingrediente pelo qual você apresenta intolerância, aversão ou alergia? Explique o motivo.

Você toma alguma medicação que afete seus sentidos, especialmente o paladar e o olfato? Se positivo, qual?

Qual a sua disponibilidade de horário para participar das sessões de análise sensorial? Explane horários e preferências.

APENDICE 2: Questionário para verificar a habilidade do candidato em exprimir proporcionalidade, por meio de escala.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

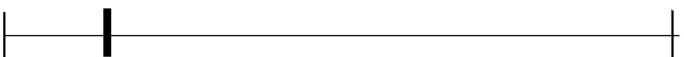
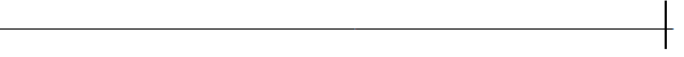
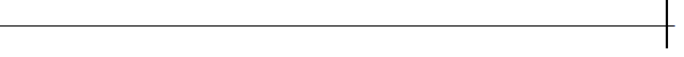
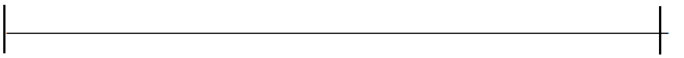
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

MESTRANDA: NARCIZA MARIA DE OLIVEIRA ARCANJO

Pré-seleção – Análise Descritiva Quantitativa – ADQ

Nome: _____ Data: ____ / ____ / ____

Por favor, marque na linha à direita de cada figura, um trecho que indique a proporção da figura que foi coberta de preto. Não use régua, use apenas sua capacidade visual para avaliar.

a)		
b)		
c)		
Sua vez:		
d)		
e)		
f)		
g)		
h)		

APÊNDICE 3: Ficha utilizada para a realização do teste triangular.**Análise sensorial – Teste Triangular**Nome: _____
____/____/____

Data:

Você está recebendo três amostras de vinhos tintos secos codificadas, sendo duas iguais e uma diferente. Através do aroma identifique com um círculo a amostra diferente.

Comentários: _____

APÊNCIDE 4: Termos descritores atribuídos a vinhos produzidos a partir da cultivar Isabel.

Descritor	Definição	Referencias
Floral	Aroma característico de flores, rosas	Nenhum: água Intenso: Perfume com aroma de rosas
Pungente	Aroma característico de álcool etílico	Pouco: solução de álcool etílico 3,5% Intenso: solução de álcool etílico 15%
Quente	Aroma característico de cachaça	Nenhum: água Intenso: Cachaça
Frutas Maduras	Aroma característico de ameixa seca, uvas passa, figo, marmelo e cassis	Nenhum: água Intenso: mistura de ameixas secas e uvas passa (1:1) maceradas e diluído em 50mL de água
Uva	Aroma característico de uva madura	Nenhum: Água Intenso: Néctar de uva
Frutas tropicais	Aroma característico de melão, abacaxi e banana	Nenhum: água Intenso: mistura de banana, melão e abacaxi na proporção de 1:5:5, macerado e diluído em 50mL de água
Frutas Vermelhas	Aroma característico de cereja, ameixa fresca, amora, framboesa	Nenhum: água Intenso: uma mistura de cereja, morango e geleia de amora na proporção de 1:2:2 misturado e diluído em 50 mL água.
Especiarias	Aroma característico de canela, noz moscada, cravo da índia e pimenta do reino	Nenhum: água Intenso: uma mistura das soluções de canela em pau, cravo da índia e pimenta do reino na proporção de 1:2:2:1 (Solução cravo - 4 cravos em 50mL de água fervido por 2min; solução canela em pau – 1,23g em 50mL de água morna por 1h; solução pimenta do reino – 0,19g de pimenta em 50mL de água morna por 1h)
Amadeirado	Aroma característico de madeira	Nenhum: água Intenso: chips de madeira embebidos em água morna.
Acidez Volátil	Aroma característico de ácido acético	Nenhum: água Intenso: Vinagre branco
Licor	Aroma característico de vinho suave	Nenhum: água Intenso: Vinho tinto suave
Caramelizado	Aroma característico de mel	Nenhum: água Intenso: mel de abelha
Doce	Aroma característico de rapadura	Nenhum: água Intenso: Solução de rapadura
Oxidado	Aroma característico de enxofre	Nenhum: água Intenso: gema de ovo cozido, macerada e diluída em 50 mL de água

APÊNDICE 5: Ficha de Avaliação descritiva de vinhos produzidos a partir da cultivar Isabel.

ADQ VINHO TINTO SECO

Nome: _____ Data: _____

Avalie cuidadosamente as amostras de vinho tinto seco que serão apresentadas de forma monádicas, quanto ao aroma. Marque com um traço a intensidade percebida do atributo. Obrigada pela presença!

AMOSTRA _____

Floral		Especiarias	
Nenhum	Intenso	Nenhum	Intenso
Pungente		Amadeirado	
Nenhum	Intenso	Nenhum	Intenso
Quente		Acidez Volátil	
Nenhum	Intenso	Nenhum	Intenso
Uvas Maduras		Licor	
Nenhum	Intenso	Nenhum	Intenso
Frutas Maduras		Caramelizado	
Nenhum	Intenso	Nenhum	Intenso
Frutas Tropicais		Doce	
Nenhum	Intenso	Nenhum	Intenso
Frutas Vermelhas		Oxidado	
Nenhum	Intenso	Nenhum	Intenso