



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE ALIMENTOS

LUAN VICTOR RODRIGUES LEDO

PERFIL QUÍMICO E VOLÁTIL DE VINHOS ESPUMANTES
SECOS E MEIO DOCES DO VALE DO SÃO FRANCISCO

São Cristóvão/SE
2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

LUAN VICTOR RODRIGUES LEDO

PERFIL QUÍMICO E VOLÁTIL DE VINHOS ESPUMANTES SECOS E MEIO DOCES DO VALE DO SÃO FRANCISCO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS.

Orientador: Prof. Dr. Giuliano Elias Pereira
Co orientador: Prof. Dr. Narendra Narain

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

L474p

Ledo, Luan Victor Rodrigues

Perfil químico e volátil de vinhos espumantes secos e meio doces do Vale do São Francisco / Luan Victor Rodrigues Ledo ; orientador Giuliano Elias Pereira. – São Cristóvão, SE, 2019.
59 f. : il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Tecnologia de alimentos. 2. Uva – Sistema de produção. 3. Vinho e vinificação. 4. Compostos voláteis. 5. São Francisco, Rio, Vale. I. Pereira, Giuliano Elias, orient. II. Título.

CDU: 663.223

LUAN VICTOR RODRIGUES LEDO

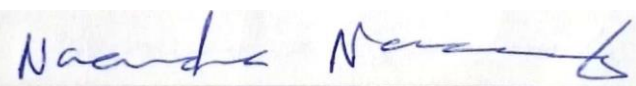
PERFIL QUÍMICO E VOLÁTIL DE VINHOS
ESPUMANTES SECOS E MEIO DOCES DO VALE DO SÃO
FRANCISCO

Dissertação de mestrado aprovada
no Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Alimentos
em 26 de fevereiro de 2019.

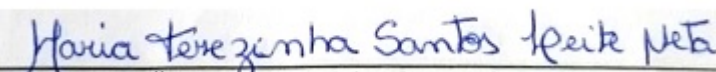
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Giuliano Elias Pereira
Orientador/ Embrapa-Petrolina



Prof. Dr. Narendra Narain
1º. Examinador Interno/ PROCTA – UFS



Drª. Maria Terezinha Santos Leite Neta
2º. Examinador Externo à instituição

Este trabalho é dedicado em memória de Lane
Mello, a pessoa que me motivou e incentivou
para iniciar uma nova fase em minha vida

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Dr. Giuliano Elias Pereira por todo incentivo, orientação, apoio e paciência em todos os momentos do desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu co-orientador, Dr. Narendra Narain por toda orientação, apoio e dedicação. Sem seu auxílio eu não teria chegado até aqui.

A Juliete, técnica do LAF, Terezinha e Rafael por todo apoio na realização das análises.

A minha mãe Iolanda, meu pai Nilvagno por toda a ajuda nas horas difíceis e por todo amor.

As minhas amigas Josi e Fabiana, por dividirem comigo parte de sua conhecimentos e momentos inesquecíveis.

A todos os meus amigos e companheiros do LAF por todo apoio e experiências compartilhadas.

A UFS pela estrutura necessária para realização deste trabalho.

A CAPES pelo financiamento dessa pesquisa.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

LEDO, L. V. R.; **Perfil químico e volátil de vinhos espumantes secos e meio doces do Vale do São Francisco**. [Dissertação]. São Cristóvão: Programa de Pós-graduação em Ciência de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Sergipe, 2019.

O cultivo da videira atualmente no Brasil é realizado em diversas localidades, principalmente nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste. Nas regiões Sul e Sudeste, a videira é cultivada com um ciclo produtivo por ano, devido às condições de climas temperado e subtropical sub-úmido, respectivamente, onde a videira passa pelo período de repouso devido às baixas temperaturas no inverno. No Vale do Submédio São Francisco, situado entre os paralelos 8-9º do Hemisfério Sul, o clima é tropical semiárido, cujas características edafoclimáticas possibilitam o escalonamento da produção de uvas para mesa, vinhos e sucos de uvas ao longo do ano. Diferentemente das regiões Sul e Sudeste, uma planta de videira pode produzir duas safras por ano, devido às altas temperaturas, altos índices de insolação e água disponível em abundância para a irrigação. No presente estudo, seis amostras de espumantes do tipo brut e demi-sec obtidos em duas vinícolas no Vale do São Francisco, e duas de espumantes produzidos na Serra Gaúcha, obtidos no comércio, foram analisadas para a determinação de suas características físico-químicas e do perfil de compostos voláteis. As análises dos compostos voláteis foram feitas por GC-MS, através do método de extração HS-SPME. Foram identificados 69 compostos voláteis, sendo encontrados principalmente ésteres, álcoois e terpenos. Os espumantes do VSF e do Sul apresentaram variações na composição físico-química e no perfil volátil. Os principais compostos que caracterizaram os vinhos espumantes brut e démi-secs do Vale do São Francisco foram ésteres, terpenos e álcoois, assim como os vinhos do Sul do Brasil foram caracterizados por outros compostos dos grupos ésteres, terpenos e álcoois. A análise de componentes principais dos atributos físicos-químicos diferenciou os espumantes pelo tipo e a análise dos voláteis os diferenciou pela empresa vinícola. A vinícola A apresentou o maior número de compostos voláteis encontrados em seus espumantes enquanto que os espumantes da vinícola B apresentaram a menor quantidade de compostos voláteis.

Palavras-chave: Vale do São Francisco, *Vitis vinífera* L., vinhos espumantes, compostos voláteis.

ABSTRACT

LEDO, L. V. R.; **Chemical and volatile profile of dry and semi-sweet sparkling wines from São Francisco Valley**. [Dissertation]. São Cristóvão: Graduate Program in Food Technology Science, Federal University of Sergipe, 2019.

Currently, grape cultivation in Brazil is done in several localities, mainly South, Southeast and Northeast regions. In Southern and Southeastern regions. The vine is cultivated with one productive cycle per year, due to the conditions of temperate and sub-humid subtropical climates, respectively, where the vine goes through the rest period in winter low temperatures. In the Submédio São Francisco Valley, located between the 8-9° parallels of the Southern Hemisphere, climate is tropical semi-arid, whose soil and climatic characteristics make it possible to stagger the production of table grapes, wines and grape juice throughout the year. Differently of South and Southeast regions, a vine plant can produce two harvests per year, due to high temperatures, solar radiation and water availability in abundance for irrigation. In this study, six samples of brut and demi-sec sparkling wines obtained from two wineries in São Francisco Valley, and two samples of sparkling wines produced in Serra Gaúcha, commercially available, were analyzed for the determination of their physicochemical characteristics and volatile compounds. Volatile compounds analysis was made by GC-MS, using the HS-SPME extraction method. Sixty-nine volatile compounds were identified, mainly esters, alcohols and terpenes. The sparkling wines of the VSF and the South exhibited variations in physicochemical composition and the volatile profile. The main compounds that characterized brut and demi-secs sparkling wines of São Francisco Valley were esters, terpenes and alcohols, wines from the South of Brazil were characterized by other esters, terpenes and alcohols as well. Analysis of the main components of physicochemical attributes differentiated the sparkling wines by type, brut and semi-sweet, and the analysis of volatiles differentiated them by the winery. The winery A presented the highest number of volatile compounds found in its sparkling wines while the sparkling wines of the B wine cellars had the lowest amount of volatile compounds.

Key words: São Francisco Valley, *Vitis vinifera* L., sparkling wines, volatile compounds.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1. A vitivinicultura no Brasil	15
2.2. Vale do São Francisco	16
2.3. Vinhos espumantes.....	17
2.3.1. Elaboração do vinho base	18
2.3.2. Métodos de elaboração de espumantes.....	19
2.4. Características físico-químicas de vinhos	22
2.4.1. Teor alcoólico	22
2.4.2. Acidez total	22
2.4.3. pH.....	23
2.4.4. Acidez volátil.....	23
2.4.5. Compostos voláteis	23
2.4.6. Extração dos compostos voláteis por SPME e análises por GC-MS.....	26
3. OBJETIVOS	29
3.1. Objetivo geral	29
3.2. Objetivos específicos	29
4. METODOLOGIA	30
4.1. Amostras	30
4.2. Análises físico-químicas.....	30
4.2.1. Densidade	30
4.2.2. pH.....	31
4.2.3. Teor alcoólico	31
4.2.4. Acidez total	31
4.2.5. Dióxido de enxofre total e livre.....	31
4.2.6. Acidez volátil.....	32

4.3. Determinação dos compostos voláteis.....	32
4.3.1. Extração por SPME e análises por GC-MS	32
4.3.2. Identificação dos compostos voláteis	33
5. RESULTADO E DISCUSSÃO	34
5.1. Análises físico-químicas.....	34
5.2. Compostos Voláteis	38
5.3. Análise de componentes principais.....	45
6. Conclusão	50
BIBLIOGRAFIA	51

LISTA DE ABREVIACÕES

GC-MS: cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

ACP: análise de componentes principais.

SPME: microextrao em fase solida

HS: head space

VSF: Vale do São Francisco

1. INTRODUÇÃO

A produção tradicional de vinhos no mundo está situada em regiões de clima temperado, entre os paralelos 30-45° no Hemisfério Norte, onde estão os Estados Unidos, o Canadá, todos os países tradicionais da Europa, como França, Espanha, Itália, Portugal e Alemanha, e entre 29-42° no Hemisfério Sul, onde estão o Chile, Argentina, os Estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, a África do Sul, a Austrália e a Nova Zelândia (PEREIRA et al., 2018; TONETTO; CARBONNEAU, 1999). O Brasil é um dos países que produz vinhos em região de clima tropical semiárido, no Vale do Submédio São Francisco, Nordeste do país. Outros países como a Índia, Tailândia, Mianmar, Vietnam, Bangladesh E Venezuela, no Hemisfério Norte, e Peru, Bolívia, no Hemisfério Sul, também estão produzindo vinhos tropicais, sem ainda contar com o apoio de Instituições públicas no desenvolvimento de pesquisas científicas (TONETTO; CAMARGO, 2006; TONETTO; PEREIRA, 2011; PEREIRA et al., 2011).

A vitivinicultura brasileira, embora presente em vários estados, está concentrada em poucas regiões, principalmente para vinhos finos, obtidos a partir de uvas europeias, as *Vitis vinífera* L (GUERRA; PEREIRA, 2018). Tem grande importância para o Rio Grande do Sul, na Serra Gaúcha, primeiro Estado produtor brasileiro, onde quase a totalidade da produção se destina à produção de suco integral e concentrado, de vinhos, maioria de mesa, elaborados com uvas americanas, as *Vitis labrusca*. A produção está concentrada, sobretudo, em pequenos agricultores de agricultura familiar. Em relação à produção de uvas de mesa, a atividade se destaca no Vale do São Francisco (Pernambuco e Bahia) e em São Paulo, gerando renda para milhares de famílias (EMBRAPA, 2016).

A produção de uvas destinadas ao processamento (vinho, suco e derivados) foi de 781.412 milhões de quilos de uvas, em 2015, representando 52,12% da produção nacional. O restante da produção foi destinado ao consumo in natura. A quantidade de uvas processadas para elaboração de vinhos e suco apresentou aumento de 16,03% em 2015, comparativamente ao ano de 2014. (EMBRAPA, 2016)

No Nordeste do Brasil, o Vale do Submédio São Francisco está situado entre os paralelos 8-9° do Hemisfério Sul, é uma região de clima tropical semiárido, com características edafoclimáticas que possibilitam o escalonamento da produção de

uvas para vinhos ao longo do ano, sendo que uma planta de videira pode produzir duas safras por ano, devido às altas temperaturas, altos índices de insolação e água disponível em abundância para a irrigação, do rio São Francisco. Dependendo do mês em que ocorre a colheita e a elaboração, que são decididos pelas empresas vinícolas, em função de demandas do mercado e da tipicidade esperada, os vinhos apresentam grandes variações na composição e na qualidade, principalmente devido à variabilidade climática intra-anual (TONIETTO; CARBONNEAU, 1999; TONIETTO; TEIXEIRA, 2004; PEREIRA et al., 2011; TONIETTO; PEREIRA, 2011 e 2012). A temperatura média anual é de 26°C, o clima é tipicamente semiárido, classificado como BSw^h pela classificação de Köppen, com índice pluviométrico médio anual de 550 mm, concentrado entre os meses de janeiro a abril, 3.000 horas de insolação por ano, a 350 m de altitude, e a maioria dos solos são podzólicos (TONIETTO; TEIXEIRA, 2004 e 2012). Esta característica é única no mundo, onde as videiras vegetam e produzem em praticamente todos os meses do ano (TONIETTO et al., 2012; TONIETTO; PEREIRA, 2011 e 2012; PEREIRA et al., 2016; ZANINI e ROCHA, 2010).

Vários são os fatores que podem influenciar a produção e a qualidade de uvas e vinhos. Dentre eles estão o clima, o solo e o homem, formando estes três grupos de fatores o termo “*terroir*” (CARBONNEAU; DELOIRE; JAILLARD, 2007; VAN LEEUWEN et al., 2004; VAN LEEUWEN; SEGUIN, 2006; VAUDOUR, 2002). O homem no sentido de escolher o sistema de condução, o porta-enxerto, a quantidade de irrigação, a nutrição, a variedade, a data da colheita, o processo de elaboração, etc.

Os principais compostos relacionados à qualidade dos vinhos são os açúcares, presentes nas uvas e que são transformados em álcool, os ácidos orgânicos, que proporcionam frescor e equilíbrio aos vinhos, além de colaborar na estabilidade, os compostos nitrogenados, principalmente aminoácidos, que são usados pelas leveduras como fonte de energia, para a transformação de açúcares em álcool, os compostos fenólicos, responsáveis pela coloração dos vinhos e pela estrutura e corpo, além de estarem relacionados aos efeitos benéficos à saúde, e os compostos aromáticos, responsáveis pelo perfil olfativo e pela tipicidade (USSEGLIO-TOMASSET, 1995; PEYNAUD, 1997; RIBEREAU-GAYON et al., 2004; BRAMLEY et al., 2011).

Apesar de sua importância econômica e representatividade da região do Vale do São Francisco na produção de vinhos no Brasil, poucos estudos são encontrados em relação aos espumantes secos e meio doces. Dessa forma, este projeto tem como objetivo caracterizar e determinar o perfil químico e volátil de espumantes secos e meio doces, originados de duas variedades, e em paralelo avaliar e caracterizar vinhos já estabelecidos no mercado brasileiro.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. A vitivinicultura no Brasil

As primeiras videiras cultivadas no Brasil são de origem europeia e chegaram juntamente com os colonizadores portugueses. Por volta do século XIX, os imigrantes italianos introduziram em suas produções vinhedos americanos da variedade Isabel, por sua vez substituindo as uvas de variedades europeias e tornando-se a base para o desenvolvimento da viticultura comercial principalmente nos estados do Rio Grande do Sul e São Paulo. (DEBASTIANI et al., 2015).

O ciclo de expansão da viticultura no Brasil teve como base o cultivo das uvas americanas de características rústicas e adaptáveis às condições edafoclimáticas, estabelecendo assim novos rumos para tecnificação da viticultura no Brasil, controlando principalmente o controle de pragas e doenças (SOUZA, 1996).

Especialistas afirmam que, a partir dos anos 70, a qualidade dos vinhos brasileiros vem melhorando decorrente de várias pesquisas e tecnologias aplicadas a vitivinicultura, podendo até mesmo ser comparados com grandes vinhos produzidos por produtores de níveis mundiais (BEHRENS, et al., 1999).

O cultivo de uva no Brasil, quase sempre se manteve restrito à região Sul e Sudeste, cultivados em condições de clima temperado, onde, após o ciclo da colheita, a videira passava pelo período de repouso pelas baixas temperaturas do inverno. A partir da década de 60 a uva passou a ser introduzida na região do Vale do Submédio São Francisco, marcando o início da viticultura tropical no Brasil (WENDLER, 2009).

Em 2012 a viticultura brasileira ocupava uma área de 82.063 hectares com vinhedos desde o Sul até áreas próximas a zona equatorial. Das regiões produtoras de uva duas se destacam: Rio Grande Sul, que contribuiu com aproximadamente 840.251 toneladas de uva por ano, e a zona de Petrolina/PE e Juazeiro/BA no Vale do Submédio São Francisco, por sua vez, responsável por 95% das exportações nacionais de uvas finas de mesa (OLIVEIRA, 2014).

Grande parte da produção brasileira de uvas e derivados da uva e do vinho é destinada ao mercado interno. O principal produto de exportação, em volume, é o suco de uva, sendo cerca de 15% do total destinado ao mercado externo; apenas 5% da produção de uvas de mesa é destinada à exportação e menos de 1% dos vinhos produzidos são comercializados fora do país (OLIVEIRA, 2014).

A produção de vinhos finos brasileiros teve sua origem exclusivamente no estado do Rio Grande do Sul, onde a colheita das uvas ocorre apenas durante os meses de janeiro e março. A partir da década de 80, com as fronteiras da produção de uvas no Brasil se ampliando para o Vale do São Francisco, onde uma videira produz duas colheitas por ano, em qualquer mês, semana ou dia, dependendo da decisão dos produtores, em função do mercado e da tipicidade dos vinhos. Esta característica é única no mundo, sendo possível por três fatores: temperaturas elevadas, altos índices de radiação solar e água disponível para a irrigação. A vitivinicultura tropical do Vale do São Francisco é uma das mais tecnológicas do mundo, pois exige manejo específico da videira, com o escalonamento da produção, uso de hormônios para homogeneizar a brotação, o desenvolvimento e a maturação, bem como técnicas enológicas específicas para os vinhos no semiárido (NASLAVSKY, 2010; PADILHA et al., 2016; SOUZA et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2018; PEREIRA et al., 2018).

2.2. Vale do São Francisco

O clima semiárido no Nordeste brasileiro possui aspectos favoráveis a diversas culturas, principalmente devido à sua alta incidência de luz solar disponível, altas temperaturas e baixa umidade relativa do ar, resultando na redução da incidência de pragas e doenças. Porém algumas restrições são impostas devido a sua baixa disponibilidade hídrica pluvial, em função da grande variabilidade temporal (MOURA E SOARES, 2004).

Nas regiões não tradicionais no cultivo da videira, como o Vale do São Francisco, a viticultura surgiu como cultura alternativa de expressivo valor econômico (MANICA E POMMER, 2006).

A região do Vale do Submédio São Francisco, localizada a 9° S e 40° W, é pioneira na produção de vinhos tropicais no Brasil. Sua produção iniciou-se na década de 80, com base nas cultivares tintas Syrah, Alicante Bouschet, Chenin Blanc e Moscato Canelli como uvas brancas. Recentemente foram adicionadas as cultivares Cabernet Sauvignon e Ruby Cabernet às áreas de plantio, bem como outras variedades, em escala comercial, com a chegada de novas empresas (CAMARGO, AMORIM, et al., 2004; CAMARGO et al., 2011; PEREIRA et al., 2018).

O crescimento das áreas de cultivo da videira nessa região, decorre das condições climáticas altamente favoráveis à produção de uva de mesa e à possibilidade de uso da irrigação, que compensa o regime pluviométrico baixo, que a região sofre durante o ano. Para que se tenha uma boa produtividade da cultura da videira, principalmente para vinhos tintos e brancos de qualidade, é necessário que o desenvolvimento vegetativo da planta ocorra sob condições de déficit hídrico e que as necessidades hídricas de cada fase fenológica da planta sejam satisfeitas através da irrigação (REIS e REIS, 2016). Mas para a produção de espumantes, a produtividade pode ser mais elevada, principalmente para os vinhos tropicais, sem comprometer a qualidade dos produtos (PEREIRA et al., 2016; PEREIRA et al., 2018)

Na região do Vale do São Francisco, a cultura da uva reveste-se de especial importância econômica e social, envolvendo um grande volume anual de negócios, gerando empregos diretos e indiretos no campo e sobressaindo-se como uma das principais frutas na pauta de exportação e importação (SILVA & CORREIA, 2010).

Outras regiões em condições tropicais estão surgindo no Brasil, como é o caso da Chapada Diamantina-BA, onde a produção de vinhos finos está acima de 1.000 m de altitude, cujo clima é classificado como tropical de altitude. Diferencia-se do Vale do São Francisco, onde ocorrem duas podas e duas colheitas, sendo que na Chapada adota-se a produção de uvas com manejo da videira que exige a realização de duas podas, uma de formação e outra de produção, e apenas uma colheita por ano (PEREIRA et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2018).

2.3. Vinhos espumantes

Os espumantes são vinhos que possuem como principal característica a presença de gás carbônico, provindos da fermentação alcoólica, realizada em ambientes fechados e sobre pressão (BONINO et al., 2013).

As primeiras informações sobre a produção de vinhos espumantes sugerem seu início por volta do final do século XVII na França, quando o abade Don Perignon tentou compreender os motivos da espumantização na garrafa (BUXADERAS, LÓPEZ-TAMAMES, 2012).

O surgimento dos vinhos espumantes deve-se, primordialmente, a grandes avanços tecnológicos não relacionados à produção do vinho em si, mas à produção

de vidros fortes e mais resistentes à pressão e, conseqüentemente, de garrafas que puderam suportar a alta pressão decorrente de uma segunda fermentação. Além disso, iniciou-se a utilização de rolhas de cortiça para o fechamento dessas garrafas, fazendo com que o gás carbônico gerado no processo de fermentação não se desprendesse da garrafa. Estes avanços, aliados a um longo inverno na Europa, resultaram no desenvolvimento do vinho espumante por volta do ano de 1676, quando uma carga de vinho tranquilo da região de Champagne na França foi enviada em barris à Inglaterra, sendo envasados nas novas garrafas de vidro resistentes e fechados com rolhas de cortiça. Durante a primavera, o vinho sofreu uma segunda fermentação em razão do aumento da temperatura e se tornou espumante (CALIARI, et al, 2013).

O papel de Dom Perignon, o idealizador do vinho espumante, foi o de desenvolver os as misturas de diferentes vinhos para a obtenção de resultados mais aceitáveis, o controle da fermentação e também a forma de eliminar os sedimentos das leveduras após a segunda fermentação (JACKSON, 2008).

O procedimento para a elaboração de vinhos espumantes dá-se por três métodos: o primeiro é o tradicional, cuja segunda fermentação é realizada em garrafas (também conhecido como Método Champenoise), o segundo, cuja segunda fermentação é realizada em tanques de pressão ou autoclaves (Método Charmat), sendo que para ambos estes dois métodos ocorrem duas fermentações, sendo a primeira em tanques normais, para a elaboração do vinho base. O terceiro é o processo Asti, com apenas uma única fermentação, em tanques de pressão, normalmente para a elaboração de espumantes moscatéis doces (FLANZY, 2002; RIBEREAU-GAYON et al., 2004).

2.3.1. Elaboração do vinho base

O mosto é obtido a partir da prensagem da uva, que pode ser branca ou tinta. O fracionamento durante a atividade é importante para a extração do mosto, pois ele é usado na elaboração de espumantes de qualidade superior. Com o aumento da intensidade da prensagem a acidez total diminui e ocorre o aumento do pH (RIBÉREAU-GAYON, 2006).

A clarificação do mosto é comumente realizada com a adição de bentonita em doses moderadas. Quantidades elevadas de bentonita reduzem a persistência da

espuma no produto final. Outros produtos enológicos também podem ser usados para ajudar na clarificação, como a enzima pectolítica, e compostos à base de sílica e gelatina (RIZZON; MENEGUZZO; ABARZUA, 2000).

Com a clarificação do mosto inicia-se o pé de cuba, que consiste na hidratação da levedura em água morna a 35°C. Aos poucos pequenas quantidades de mosto devem ser adicionadas no recipiente em que esteja ocorrendo o pé de cuba, para que a levedura possa se acostumar com o ambiente em que será inserida. A dose recomendada de levedura é entre 20-30 g/hL de mosto. A fermentação alcoólica consiste na transformação do açúcar em etanol, gás carbônico e compostos secundários pela ação de leveduras. A temperatura durante toda fermentação, deve ficar entre 13°C e 15°C (PEYNAUD, 1999; RIZZON; MENEGUZZO; ABARZUA, 2000).

Com o fim da fermentação, novamente é realizada a clarificação e, após a estabilização tartárica e com tratamento a frio, o ácido tartárico é precipitado em forma de sal, tartarato de cálcio e bitartarato de potássio. É de extrema importância a realização de sua estabilização a frio, pois esses sais presentes no espumante prejudicam a qualidade visual do produto e assim, o vinho base está pronto para a elaboração do espumante (RIZZON; ZANUZ; MANFREDINI, 1994).

2.3.2. Métodos de elaboração de espumantes

Segundo Flanzy (2002), a definição legal de espumantes é bastante restritiva, mudando suas especificações de país para país, segundo suas denominações de origem e indicações geográficas de procedência. Contudo, a elaboração decorre basicamente em cinco processos: método tradicional, método *charmat*, método qualificado de ancestral ou tipo asti (no Brasil conhecido como moscatel) método de transferência isobarmétrica e método contínuo.

No Brasil, métodos utilizados são os tradicional, *charmat* e o tipo asti e conforme a Lei n. 10.970, de 12 de novembro de 2004, espumante ou espumante natural é o vinho no qual o anidrido carbônico deriva-se exclusivamente de uma segunda fermentação alcoólica do vinho em garrafas, podendo ser *champenoise*, clássico ou tradicional, ou em grandes recipientes método *charmat*, com uma pressão mínima de quatro atm a 20 °C e com teor alcoólico de 10% a 13% em volume, em relação à concentração de açúcar. (BRASIL, 2004).

2.3.2.1. Método Champenoise

O método de elaboração de vinho espumante tradicional, também conhecido como clássico ou champenoise, foi desenvolvido na região de Champagne, na França e também é utilizado em outras regiões vitivinícolas do mundo (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

Para a elaboração do *cuvée*, utilizam-se vinhos de diferentes safras, variedades e vinhedos, entre outras variáveis, na busca em obter o melhor aroma, acidez e corpo para promover a espumantização. Posteriormente, é efetuada a filtração e a adição do *cuvée* adicionado de leveduras selecionadas, coadjuvantes de clarificação, nutrientes e açúcar na proporção necessária para atingir na fermentação, pressão de 6 atm (FLANZY, 2002).

A segunda fermentação acrescenta cerca de 1,5% de álcool a mais que o teor existente no vinho base, dióxido de carbono e pressão responsável pela espumatização (*perlage*) e coroa do espumante. As garrafas devem ser armazenadas em temperatura menor que 15 °C, durante aproximadamente 60 dias, até finalizar a fermentação. Concluído esse processo, a garrafa apresenta uma pressão interna de aproximadamente seis atm e o espumante fica turvo em decorrência dos sedimentos das leveduras que realizaram a fermentação (ZOECKLEIN, 2002). Assim finalizada a segunda fermentação as garrafas são colocadas em estivas. Essa etapa é realizada na faixa de temperatura entre 15 e 18 °C. As leveduras que sedimentam entram em processo de autólise e liberam substâncias ao meio, principalmente compostos nitrogenados, sendo responsáveis pela qualidade característica desse tipo de espumante.

O *remuage* ou rotação da garrafa ocorre após a autólise das leveduras e o envelhecimento do espumante. As garrafas são colocadas com o bico para baixo, em estruturas chamadas pupitres, que permitem a decantação dos sedimentos. Esse pode até oito semanas. As garrafas são giradas, aproximadamente um quarto de volta, uma a uma, diariamente (JACKSON, 2008).

O *Dégorgement* ou degola e adição de licor de expedição consiste em, após a decantação dos sedimentos, retirar cuidadosamente as garrafas dos pupitres, congelar o pescoço da garrafa em um congelador de bicos, retirar a tampinha de metal que, em razão da pressão interna da garrafa, expelle o bloco de gelo contendo

os sedimentos que se formam no bico em conjunto com o opérculo, adicionar imediatamente o licor de expedição, podendo ser vinhos diversos, próprio espumante, fechar-se a garrafa com rolha de cortiça e gaiola de arame, rotular e embalar para a expedição. Para estabilizar a pressão dentro da garrafa é importante deixá-la, pelo menos, um mês em repouso antes da comercialização (ZOECKLEIN, 2002).

2.3.2.2. *Método Charmat*

O método *charmat* é caracterizado pela segunda fermentação realizada em tanques de inox que suportam alta pressão. As etapas realizadas na primeira fermentação são similares ao método clássico; porém, utilizam-se uvas de menor qualidade para a elaboração pelo método *charmat* do que pelo método clássico, em função do menor tempo de envelhecimento em contato com a borra para o estímulo da autólise das leveduras (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006).

A segunda fermentação é realizada em tanques de pressão de grandes volumes adaptados com agitadores, promovendo a suspensão das leveduras para auxiliarem na autólise destas. Após a tomada de espuma ou segunda fermentação, o espumante é filtrado para eliminar sua turbidez, em condições isobáricas para não haver perda da pressão (FLANZY, 2000).

O engarrafamento é feito em envasadora isobárica. Neste método, o envelhecimento sobre as leveduras geralmente é menor, o que proporciona a elaboração do espumante jovem e frutado com características varietais. (JACKSON, 2008).

2.3.2.3. *Método Asti ou moscatel*

O método ancestral ou tipo Asti surgiu na Itália, na região que leva esse nome, no Piemonte. Hoje é elaborado em poucas regiões fora daquele país. No Brasil, também é denominado de método moscatel espumante (CALIARI et al., 2013).

Na preparação do mosto, a uva utilizada é do grupo dos moscatéis. Após a extração do mosto, este é filtrado e conservado em câmara fria para evitar a fermentação. O espumante moscatel é elaborado com este mosto resfriado não somente na safra, mas durante todo o ano. Uma vez iniciada a fermentação

alcoólica à temperatura de 10°C, deixa-se o tanque de pressão aberto até o mosto atingir, aproximadamente, 6% de etanol. Em seguida, é fechado e inicia-se a tomada de espuma para a incorporação do dióxido de carbono. Concluída essa etapa, os parâmetros de etanol são de 6 atm, e 7,5%, respectivamente. Esfria-se bruscamente o mosto até -3 °C, efetuando a paralisação da fermentação alcoólica. Esta temperatura é mantida por aproximadamente 15 dias, para ocorrer a precipitação quase total das leveduras. Após esse período, o espumante é filtrado em condições isobáricas. É mantido em repouso de duas a quatro semanas a 1 °C filtrado e engarrafado. Como a fermentação alcoólica não se completa, resulta em um produto doce e com baixo teor alcoólico (RIZZON et al, 2005; TONIETTO, 2005).

2.4. Características físico-químicas de vinhos

2.4.1. Teor alcoólico

A estabilidade de um vinho, dentre outros fatores, é influenciada pelo teor alcoólico, assim como nas propriedades sensoriais, pois são responsáveis por influenciar no ‘corpo’ do vinho e no sabor. Dentre os álcoois produzidos durante a fermentação, o etanol é o que apresenta maior importância para o vinho sendo que é o composto mais abundante depois da água, possui concentração entre 10 e 15%. Os demais álcoois representam 0,5% do total. (ZOECKLEIN et al., 1995).

O etanol apresenta papel importante na estabilidade, envelhecimento e características sensoriais do vinho. Durante a fermentação alcoólica o aumento da concentração de álcool limita o crescimento da maioria dos microrganismos, permitindo a sobrevivência da *Sacharomyces cerevisiae*. Além disso, age como importante co-solvente na extração de compostos aromáticos não polares e atua como um reagente essencial na formação de diversos compostos voláteis (JACKSON, 2008).

2.4.2. Acidez total

A acidez total expressa o conjunto dos ácidos orgânicos que se encontram em solução e em equilíbrio com seus respectivos sais ácidos. É o resultado dos ácidos orgânicos adicionados durante o processo de fermentação e de alterações químicas da bebida. Sendo assim a análise da acidez total em vinhos pode inferir

sobre a avaliação do processamento e do estado de conservação do produto (OUGH, 1992).

2.4.3. pH

O pH do vinho apresenta variações pelo tipo e da concentração dos ácidos orgânicos e da concentração de cátions, especialmente do potássio. Os fatores relacionados à acidez do vinho têm participação importante nas características sensoriais e na estabilidade físico-química e biológica do vinho. A acidez do vinho é diretamente relacionada à composição do mosto especialmente à sua acidez, à concentração de potássio e à predominância do ácido tartárico em relação ao málico (GABAS et al., 1994).

2.4.4. Acidez volátil

A legislação brasileira permite valores de no máximo 20 meq/L de acidez volátil corrigida em espumantes (BRASIL, 2016).

Altos teores de acidez volátil são indicativos de alterações microbiológicas, causadas pela má sanidade da uva, pela falta de limpeza e higiene dos recipientes e por outros procedimentos inadequados na vinificação e conservação do vinho (RIZZON et al, 1996).

Vinhos vinificados corretamente, nos quais foram acrescentadas concentrações adequadas de dióxido de enxofre tendem a apresentar baixa acidez volátil (SILVA et al., 1999).

De acordo ao Hashizume (2001), a acidez volátil presente nos vinhos é constituída de ácidos voláteis, tendo o ácido acético como o componente principal. Para que vinhos tenham uma boa sanidade devem possuir um baixo teor em acidez volátil.

2.4.5. Compostos voláteis

O aroma de vinhos em geral e espumantes é determinado por compostos voláteis percebidos pelo olfato, enquanto o gosto está relacionado às sensações do paladar. Centenas de compostos de diferentes classes químicas, presentes em variadas concentrações, são os responsáveis pelos aromas (LORENZO et al, 2008).

Os aromas representam características de elevada importância para os vinhos, estando diretamente ligados à aceitação pelos consumidores. Estes compostos apresentam grande complexibilidade, pertencendo a diversas classes, como álcoois, terpenos, hidrocarbonetos, cetonas, ésteres, ácidos, aldeídos, éteres, enxofre, compostos nitrogenados e lactonas. A literatura cita mais de mil compostos aromáticos identificados, cobrindo uma ampla gama de polaridades, volatilidades e impactos de odor (MENDES; GONÇALVES; CÂMARA, 2012).

Os compostos responsáveis pelos aromas que caracterizam os vinhos são derivados das uvas (compostos primários), dos processos e etapas de fermentação do mosto, cujos precursores de aromas são revelados pelas enzimas das leveduras *Saccharomyces cerevisiae* durante a fermentação alcoólica, bem como pelas bactérias lácticas *Oenococcus oeni* durante a fermentação malolática (compostos secundários), e dos processos após a fermentação, como o amadurecimento em barricas de carvalho e o posterior envelhecimento nas garrafas (compostos terciários). O conjunto dos compostos primário, secundário e terciário compõe o "bouquet" de um vinho (PEYNAUD, 1997; VERZELETTI, 2014). No entanto, fatores importantes como o clima, o solo, a cultivar, as condições do cultivo, bem como os protocolos de vinificação, contribuem para o desenvolvimento qualitativo e quantitativo dos compostos olfativos (PISAMITSKII, 2001; SCHREIER, 1979). Assim como os polifenóis, a estabilidade destes compostos depende da temperatura durante a maturação das uvas, do pH, da acidez total, dos protocolos de elaboração e finalização dos vinhos (USSEGLIO-TOMASSET, 1995; PEYNAUD, 1997; RIBEREAU-GAYON et al., 2004; WELKE et al., 2013 e 2014; ALVES et al., 2014).

A qualidade dos vinhos espumantes está ligada a diversos compostos, responsáveis pela coloração, olfato e sabor. Os aromas são grupos de compostos responsáveis pelas características olfativas, tendo interações com o retrogosto, sendo atribuído a definição de flavor/flavour na língua inglesa, evidenciando uma sensação complexa que envolve sabor e aroma (VANNIER et al., 1999).

Nos vinhos são encontrados três tipos de aromas, o primário, proveniente diretamente das uvas, o secundário, revelados pelas enzimas das leveduras durante a fermentação, e os terciários, compostos que se formam durante o estágio em barricas e após o engarrafamento. O conjunto destes três compostos voláteis é chamado de "bouquet" de um vinho (PEYNAUD, 1997, RIBEREAU-GAYON et al.,

2004). Vários fatores influenciam na composição aromática de vinhos, a exemplo da temperatura, do teor de sólidos solúveis existentes no mosto de uva, da microbiota que conduz o processo fermentativo, dentre outros fatores (SWIEGERS et al., 2005).

Os ésteres são os maiores constituintes na formação dos aromas dos vinhos. Eles podem ser derivados de diferentes processos de formação, sendo que na maioria dos casos, a maior fração de ésteres é formada durante a fermentação alcoólica, onde a elevada quantidade de ácidos graxos reage com alguns álcoois, originando a maioria dos ésteres. Os ésteres formados durante a fermentação alcoólica são também chamados de aromas fermentativos (BOULTON et al., 2002).

Os álcoois que possuem mais de dois átomos de carbono são chamados álcoois superiores. Vários são de origem fermentativa e geralmente constituem 50% dos componentes aromáticos dos vinhos, excluindo-se o etanol (JACKSON, 2008).

Os aromas dos vinhos podem mudar com o tempo, ou seja, depende da idade dos vinhos, das cultivares utilizadas e também da safra (FERREIRA et al., 2000). Apresentam grande complexidade e diversidade molecular, com efeitos sinérgicos e antagônicos entre elas. Avanços tecnológicos vêm permitindo a análise da composição aromática, podendo ser largamente empregada para diferenciar cultivares e determinar a qualidade e a tipicidade de vinhos (BONINO et al., 2003).

Devido à complexidade da matriz e às concentrações relativamente baixas dos compostos aromáticos presentes nos vinhos, suas análises necessitam de alguns métodos para realizar o isolamento ou pré-concentração dos aromas. Dentre os vários métodos de extração amplamente conhecidos e utilizados para a extração e determinação de compostos voláteis de vinhos, os mais utilizados são aqueles baseados na análise de headspace (HS) (BARROS, et al., 2012)

Dentre os métodos utilizando o headspace, a micro extração em fase sólida (SPME), uma técnica de preparação de amostras baseada em sorção, apresenta-se como uma ferramenta confiável para a análise de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis (PINHO, et al., 2009).

Tabela 1: Ex: de Constituintes voláteis encontrados na literatura em espumantes extraídos por SPME

Composto	Família	Referência
Butanoato de etilo	Ésteres	(UBEDA, KANIA-ZELADA, <i>et al.</i> , ****)
Succinato de dietilo	Ésteres	(UBEDA, KANIA-ZELADA, <i>et al.</i> , ****)
Octanoato de etilo	Ésteres	(BARROS, MOREIRA, <i>et al.</i> , 2012)
Butirato de linalila	Ésteres	(BARROS, MOREIRA, <i>et al.</i> , 2012)
Limoneno	Terpenos	(BARROS, MOREIRA, <i>et al.</i> , 2012)
Óxido de Nerol	Terpenos	(BARROS, MOREIRA, <i>et al.</i> , 2012)
Geraniol	Terpenos	(CALIARI, PANCERI, <i>et al.</i> , 2015)
Citronelol	Terpenos	(CALIARI, PANCERI, <i>et al.</i> , 2015)
1-Hexanol	Álcool	(CARLIN, VRHOVSEK, <i>et al.</i> , 2016)
1-penteno-3-ol	Álcool	(CARLIN, VRHOVSEK, <i>et al.</i> , 2016)
2-Metil-1-butanol	Álcool	(PINHO, GONÇALVES, <i>et al.</i> , 2009)
Álcool benzílico	Álcool	(PINHO, GONÇALVES, <i>et al.</i> , 2009)
Ácido hexanóico	Ácido	(UBEDA, KANIA-ZELADA, <i>et al.</i> , ****)
Ácido octanóico	Ácido	(UBEDA, KANIA-ZELADA, <i>et al.</i> , ****)
Ácido 2- e 3-metilbutanóico	Ácido	(TAT, COMUZZO, <i>et al.</i> , 2005)
Ácido decanóico	Ácido	(TAT, COMUZZO, <i>et al.</i> , 2005)

2.4.6. Extração dos compostos voláteis por SPME e análises por GC-MS

A técnica de microextração em fase sólida (SPME) foi inventada por Janusz Pawliszyn em 1990, com o intuito de superar as dificuldades apresentadas nos métodos anteriormente usados, já que os métodos de extração demandavam muito tempo para ser elaborado e necessitavam de solventes orgânicos. A SPME possui vantagens para a extração dos compostos voláteis, pois é rápido, simples, muito sensível e não requer nenhum tipo de solvente. Devido à combinação concentração e amostragem em um instrumento, a SPME se tornou bastante popular em muitos campos de aplicação. A técnica por SPME é usada atualmente em vários campos da pesquisa, como a química alimentar, análises biomédicas *in vitro* e , detecção de contaminantes orgânicos ambientais e em química forense, para análise de medicamentos, toxicologia, explosivos, análise de resíduos, e mais recente muito utilizado no estudo de compostos orgânicos voláteis advindos de dispositivos eletrônicos (GRAFIT, *et al.*, 2018).

De início, a SPME foi aplicada para a amostragem por imersão direta em matrizes líquidas, alternativamente para extração líquido-líquido, logo após foi aplicada também na análise de headspace para alimentos sólidos e líquidos, e para fluidos biológicos. Este processo apresentou inúmeras aplicações na análise de

headspace de vinhos, para a avaliação de compostos simples, para análise de poluentes e para caracterização aromática (TAT, *et al.*, 2005).

A microextração em fase sólida (SPME) surgiu como um processo alternativo rápido de extração e pré-concentração do analito, que demanda pouco ou nenhum solvente orgânico, é facilmente automatizado e pode também melhorar os limites de detecção. Tem como desvantagens normalmente aceitas, a reprodutibilidade relativamente fraca, alterações lote-a-lote, falta de seletividade, sensibilidade para solventes orgânicos e o conjunto limitado de fases estacionárias, que estão comercialmente disponíveis, cobrindo somente a escala de polaridade. As fibras são revestidas com fases poliméricas líquidas puras ou com fases sólidas porosas, mais precisamente sólidos porosos dispersos em matrizes de polímeros líquidos. Apresenta diferentes combinações de revestimentos, misturas ou co-polímeros, espessura de filme e conjuntos de fibra, ampliando o desenvolvimento das áreas de possíveis aplicações. Desde sua elaboração, a técnica da SPME resultou em uma grande popularidade e conseguiu gradual aceitação e progressivo uso em aplicações laboratoriais de rotina, principalmente para a amostragem e análise ambiental, alimentos, forense e amostras farmacêuticas (MENDES, GONÇALVES e CÂMARA, 2012).

A SPME consiste no uso de um suporte e uma fibra. Esse suporte é um dispositivo metálico robusto que assemelha com uma seringa modificada com uma agulha perfuradora de septo, contendo uma fibra SPME retrátil delicada de 1-2 cm de comprimento substituível, sendo comercializada com material de sílica fundida fina e muito delicada, revestida com uma película de polímero fino, como polidimetilsiloxano (PDMS), carbowax (CAR), divinilbenzeno (DVB) ou poliacrilato. A fibra possui uma espessura fina com alguns micrômetros de diâmetro e é extremamente frágil, e tem a tendência de dobrar e quebrar quando em contato físico com materiais sólidos (GRAFIT, *et al.*, 2018).

No processo de extração SPME, a fibra revestida é exposta à amostra. Existem dois modos principais de amostragem, o afundamento direto da fibra no meio analisado (DI-SPME) e a inserção da fibra no headspace acima do meio investigado (HS-SPME). Após um determinado período de tempo definido, a fibra com os compostos extraídos do meio é transferida para o aparelho analítico, no qual ocorre o processo de dessorção. O principal benefício da SPME é a

possibilidade de agregar amostragem, extração, pré-concentração e introdução de amostras em um único passo, o que economiza tempo e, portanto, reduz os custos de análise, bem como diminui significativamente a quantidade de resíduos introduzidos no processo de dessorção (REYES-GARCE´S, *et al.*, 2018).

Para se analisar os compostos voláteis dos vinhos, normalmente usa-se a cromatografia gasosa, acoplada ou não a um espectrômetro de massas. A cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) é um método bem definido e poderoso para a análise de compostos voláteis e termicamente estáveis. Esse método apresenta inúmeras aplicações podendo ser encontrado em áreas como meio ambiente, alimentos e toxicologia. A técnica de GC-MS combina a separação eficiente do Cromatógrafo a gás com a informação espectral e a sensibilidade satisfatória proporcionada pela espectrometria de massas. Em comparação com cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC-MS), GC-MS apresenta várias vantagens como, maior resolução cromatográfica e maior capacidade de pico, em uma única fase móvel (podendo ser hélio ou hidrogênio), menos problemas com solubilidade e separações que podem ser otimizadas por controles eletrônicos, com programação de temperatura (HERNÁNDEZ, *et al.*, 2011; MCEWEN e MCKAY, 2005)

Embora o fato de que a utilização da SPME em uma grande escala de análises é muito comum, algumas desvantagens desta técnica vieram sendo observadas e diretamente estão associadas com fibras de SPME, constituindo-se da fase de extração aplicada em fibras de sílica fundida. Estas fibras passam por processos de quebra fácil, tempo de vida limitado, temperatura operacional relativamente baixa recomendada, instabilidade e inchaço em solventes orgânicos, a remoção dos revestimentos e a flexão da agulha. Além disso, a espessura da fibra limita o volume da fase de extração e, portanto, restringe a capacidade de extração do dispositivo SPME (KEDZIORA-KOCH e WASIAK, 2018).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Caracterizar diferentes espumantes secos e meio-doces obtidos de diferentes vinícolas do Vale do São Francisco, em comparação com espumantes de outras regiões brasileiras, quanto ao perfil químico e aromático.

3.2. Objetivos específicos

- Determinar as características físico-químicas das amostras de espumantes;
- Extrair os compostos voláteis de diversos espumantes pela técnica GC-MS/SPME em headspace;
- Identificar os compostos voláteis dos vinhos espumantes brancos seco e meio doce, produzidos no Vale do São Francisco e em outras regiões do Brasil.

4. METODOLOGIA

4.1. Amostras

Foram utilizados dois tipos de vinhos espumantes do tipo “Brut Branco” e “Demi-sec Branco” advindos de duas diferentes Vinícolas do Vale do São Francisco, situadas em Lagoa Grande-Pernambuco (Vinícola A, espumantes A1 e A2) e em Casa Nova-Bahia (Vinícola B, espumantes B1 e B2). Além destes, foram caracterizados vinhos espumantes do tipo “Brut Branco” e “Demi-sec Branco”, obtidos em rede de supermercados, tendo sido produzidos no Rio Grande do Sul, na Serra Gaúcha (espumantes R1 e R2).

Tabela 2: Descrição das amostras de vinhos espumantes avaliadas no presente trabalho, do Vale do São Francisco, e da Serra Gaúcha.

Origem	Vale do São Francisco				Rio Grande do Sul	
	Vinícola 1		Vinícola 2		Mercado	
Tipo	Brut	Demi-sec	Brut	Demi-sec	Brut	Demi-sec
Identificação	A1	A2	B1	B2	R1	R2
Variedades	Chenin	Chenin	Syrah,	Syrah,	Não	Não
	Blanc,	Blanc,	Tempranillo	Tempranillo	informado	informado
	Verdejo e	Verdejo e	e outras	e outras		
	Sauvignon	Sauvignon				
	Blanc	Blanc				

4.2. Análises físico-químicas

Para analisar as características físico-químicas dos espumantes foram realizadas análises em triplicata, sendo avaliadas as variáveis densidade, pH, teor alcoólico, acidez total titulável, teor de dióxido de enxofre livre e total e acidez volátil (OIV, 1990; AOAC, 1992 e 1998).

4.2.1. Densidade

A densidade das amostras de espumantes foi determinada através da leitura com decímetro. Aproximadamente 80 mL da amostra foram colocadas na balança hidrostática, com temperatura entre 19° a 22°C que automaticamente realizou a leitura (OIV, 1990).

4.2.2. pH

O potencial hidrogeniônico (pH) foi determinado utilizando pHmetro digital (OIV, 1990).

4.2.3. Teor alcoólico

O teor alcoólico foi determinado com auxílio do destilador da marca Gibertini, sendo quantificado em balança hidrostática e o resultado expresso em °GL (OIV, 1990).

4.2.4. Acidez total

A acidez total nos espumantes foi determinada por titulometria com NaOH 0,1N. Para isso, uma alíquota de 5 ml de vinho espumante isenta de CO₂ foi colocada em Erlenmeyer completando-se o volume para 50 ml com água. Para determinação do ponto de viragem utilizou-se pHmetro sendo a titulação finalizada em pH igual a 8,2(OIV, 1990).

O valor obtido é expresso em gramas de ácido tartárico/100 mL, a partir da seguinte fórmula: Acidez total (meq L⁻¹) = $n \times f \times M \times 1000/V$. Onde: n = volume em mL de solução de NaOH gasto na titulação; f = fator de correção da solução de NaOH; M = molaridade da solução de NaOH; V = volume da amostra em mL.

4.2.5. Dióxido de enxofre total e livre

As análises de dióxido de enxofre total foram determinadas através do Método de Ripper, que se baseia na titulação da amostra com iodo 0,02N. Em Erlenmeyer de 250 mL, pipeta-se 25mL de amostra; adiciona-se 12,5 mL de hidróxido de sódio 1N e mantém-se a amostra em repouso por 15 minutos. Após adiciona-se 5 mL de ácido sulfúrico 1:3 e 2 mL de solução de amido 1%. Então se titula a amostra até o aparecimento da cor azul persistente por alguns segundos.

Utilizando o mesmo método foi determinado também o dióxido de enxofre livre. Em Erlenmeyer de 250 mL adiciona-se 25 mL de amostra; 2,5 mL de ácido sulfúrico 1:3, 2mL de solução de amido 1%. Titula-se com solução de 0,02 N até o aparecimento da cor azul.

A fórmula utilizada para o cálculo da concentração de dióxido de enxofre (mg L⁻¹): SO₂ livre ou total (mg. L⁻¹) = $V \times N \times fc \times 32 \times 1000/v$. Onde: V = volume em mL

de solução de iodo gasto na titulação; N = normalidade da solução de iodo (0,02N); Fc = fator de correção da solução de iodo; v = volume de amostra utilizado (1mL).

4.2.6. Acidez volátil

Para esta análise se utilizou de um Destilador Eletrônico Enoquímico-Gibertini, no qual foi adicionado no balão de destilação do aparelho 20 mL de amostra de espumante. O destilado recolhido foi titulado com hidróxido de sódio 0,1 N utilizando como indicador fenolftaleína, onde o ponto de viragem foi determinado pelo aparecimento da cor rosa clara na amostra, anotando-se o volume gasto.

Adiciona-se uma gota de HCl 1:4 para neutralizar a amostra e 2mL de amido 1%. Titula-se, novamente com iodo 0,02 N até a cor azul, anotando também o volume gasto. Adiciona-se então 10 mL de bórax (Tetraborato de sódio). Titula-se com iodo 0,02 N até a cor azul, anotando também o volume gasto. A equação utilizada para se determinar acidez volátil em meqL⁻¹ será: Acidez volátil (meqL⁻¹) = $10 \times \{n_1 - (n_2 \times 0,1) - (n_3 \times 0,05)\}$.

Onde: n1 = volume em mL de solução de NaOH gasto na titulação; n2 = volume em mL de solução de iodo gasto na primeira titulação; n3 = volume em mL de solução de iodo gasto na segunda titulação.

4.3. Determinação dos compostos voláteis

4.3.1. Extração por SPME e análises por GC-MS

As amostras foram analisadas em cromatógrafo a gás da marca Agilent (Modelo 7890B GC System) acoplado a espectrômetro de massas da marca Agilent (Modelo 7000 MS) com coluna apolar DB-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), no modo splitless (1/5).

A fibra utilizada para a extração dos compostos voláteis foi a DVB/CAR/PDMS (50/30 µm), tendo sido condicionada inicialmente, durante 1 hora a 270°C seguindo as especificações do fabricante. Os compostos voláteis dos vinhos espumantes foram extraídos por SPME utilizando as condições otimizadas de Barros *et al.*, (2012) onde, 5 ml de amostra foram colocadas em um vial de 20ml mais 2 g de cloreto de sódio. Em seguida, o vial foi selado com um septo de silicone e imerso em um banho de água a temperatura constante. A amostra foi continuamente agitada a 250 rpm durante 5 minutos a 45°C, para atingir o equilíbrio, antes de expor a fibra ao

headspace. Após o período de equilíbrio, a fibra foi exposta ao headspace do vial durante 30 minutos, a fim de adsorver os compostos voláteis da amostra. Durante o processo de extração, a amostra permaneceu em agitação à temperatura de 45°C. Posteriormente, a fibra foi recolhida para dentro do *holder* e introduzida no injetor do cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas e mantida durante 7 minutos a 220°C para a dessorção completa dos compostos voláteis.

4.3.2. Identificação dos compostos voláteis

Para a identificação dos compostos voláteis, o índice de retenção dos compostos foi calculado com a injeção de uma série de alcanos (C7-C30) nas condições analíticas idênticas e a comparação dos espectros foi realizada com auxílio da biblioteca NIST e índices de retenção linear confirmados pela literatura científica. A temperatura inicial foi de 40° C durante 1 minutos, aumentada para 250° C a uma taxa de 5 °C/min e mantido por um período de 5 minutos, seguido por uma segunda rampa de 280°C a uma taxa de 5°C/min. A temperatura de 280°C foi mantida pelo período de 1 minuto, e em seguida, o forno foi arrefecido a temperatura inicial.

5. RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1. Análises físico-químicas

Os valores para as análises físico-químicas estão expressos na Tabela 3, e o tratamento estatístico dos dados foi processado para cada método individualmente, considerando diferença de 5% de significância.

Tabela 3: Valores obtidos nas análises físico-químicas dos espumantes Brut e espumantes Demi-sec.

		Análises							
	Amostras	Densidade	Teor	Extrato	pH	Acidez	Acidez	SO ₂	SO ₂
			Alcoólico (°GL)	seco (g L ⁻¹)		Total (g L ⁻¹)	Volátil (g L ⁻¹)	Livre (mg L ⁻¹) ¹⁾	total (mg L ⁻¹)
Brut	A1	0,9977a	11,34b	33,27a	3,27b	8,72a	0,60c	20,94a	181,23a
	B1	0,9955c	12,79a	32,30a	3,46a	5,62c	0,64b	20,49a	101,48c
	R1	0,9968b	10,45c	27,73b	3,22b	7,50b	0,71a	16,88b	143,17b
Demi- sec	A2	1,0057a	11,55c	54,70a	3,18c	10,30a	0,68a	51,40a	202,09a
	B2	1,0045a	12,78a	45,93c	3,51a	5,57c	0,70a	27,64b	123,85c
	R2	1,0058a	11,90b	53,03b	3,26b	7,43b	0,69a	13,56c	151,93b

*Letras diferentes na vertical indica diferença entre as amostras com 5% de significância.

*A1: Vinhos espumantes Brut produzidos na Vinícola A; B1: Vinhos espumantes Brut produzidos na Vinícola B;

R1: Vinhos espumantes Brut obtidos em mercados e produzidos na Serra Gaúcha; A2: Vinhos espumantes Demi-sec produzidos na Vinícola A; B2: Vinhos espumantes Demi-sec produzidos na vinícola B; R2: Vinhos espumantes Demi-sec obtidos em mercados produzidos na Serra Gaúcha. Fonte: Próprio Autor, (2019).

Segundo *Brasil*, 2018 os valores para o teor alcoólico em vinhos espumantes devem ser entre 10% v.v⁻¹ e 13% v.v⁻¹. Nas amostras de vinho espumante Brut se obteve os valores de teor alcoólico entre 10,45° para as amostras dos vinhos tradicionalmente comercializado nos mercados (R1), e de 12,79° para um dos vinhos produzidos no Vale do São Francisco (B1). Por sua vez os vinhos meio doces obtiveram os valores entre 11,55, para o vinho produzido na Vinícola A e 12,78 °GL para os vinhos espumantes produzidos na Vinícola B, ambas na região do VSF. As amostras dos espumantes brut e meio doce apresentaram diferenças (p<0,05) entre si. *Macneil*, (2003) afirma que a precipitação pluviométrica, juntamente com a localização geográfica, altitude e o tipo de solo, influenciam o amadurecimento das uvas utilizadas para a elaboração do vinho espumante.

De acordo com *Rizzon et al.* (2000) a região da Serra Gaúcha tem como característica produzir uvas com menor grau de maturidade dos frutos, graças ao conjunto de fatores que englobam clima, temperatura média, insolação e índices pluviométricos, isso apresenta um vinho espumante com baixo potencial alcoólico, variando entre 9,5% v.v⁻¹ a 10,5% v.v⁻¹. Isso explica o fato dos espumantes produzidos na região do Vale do São Francisco possuírem um teor alcoólico maior pois, devido ao seu alto índice de insolação e altas temperaturas, contribuem para que a colheita da uva seja feita com os frutos apresentando elevado teor de sólidos solúveis.

A densidade dos vinhos é principalmente relacionada com o teor residual de açúcar após o fim da fermentação (OLIVEIRA et al, 2011).

Os vinhos espumantes Brut apresentaram densidade variando entre 0,9955 (A1) e 0,9977(B1) e apresentaram diferenças ($p < 0,05$) entre si. Por sua vez, os espumantes Meio doce apresentaram densidades com valores entre 1,0045(B2) e 1,0058(R2) e não apresentaram diferenças ($p < 0,05$) entre si.

Segundo *Ribéreau-Gayon*, (2003) o extrato seco nos vinhos espumantes corresponde a soma das substâncias fixas do vinho, sendo essas as substâncias que não se volatilizam em condições normais de produção. O extrato seco representa todas as substâncias que atribuem estrutura ao vinho, é formado por ácidos orgânicos, compostos minerais, açúcares, substâncias nitrogenadas e glicerol. Comumente, os vinhos espumantes possuem baixos teores de extrato seco por produzidos sem a presença da casca da uva e pela forma utilizada de extração do mosto.

A legislação brasileira não apresenta limites mínimos e máximos para os níveis de extrato seco em vinhos espumantes (TEDESCO, 2005).

Os valores de extrato seco encontrado nos vinhos espumantes brut foram de 27,73(R1) e 33,27(A1) não apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) entre si. Assim, como citado anteriormente, o fato das uvas produzidas no Rio grande do Sul serem colhidas com maturação não completamente finalizada, faz com que o extrato seco seja menor que o extrato seco dos vinhos produzidos no Vale do São Francisco.

Os espumantes meio doce tiveram os resultados de extrato seco entre 45,93(B2) e 54,70(A2), e apresentaram diferenças ($p < 0,05$) entre si. Os valores altos

encontrados são devido ao fato dos espumantes meio doce possuírem uma maior quantidade de açúcar residual em sua composição.

O pH nos espumantes Brut apresentou valor mínimo de 3,22 e máximo de 3,46, apresentando diferenças apenas no espumante B2, enquanto que os espumantes A1 e R2 não apresentaram diferenças ($p < 0,05$) entre si.

A resistência do vinho a contaminações bacterianas pode ser avaliada através do pH, assim como a estabilidade físico-química do mesmo, já que esses fatores estão diretamente relacionados com a acidez do vinho, principalmente pela presença do ácido tartárico, majoritário em uvas e vinhos (RIBEREAU-GAYON et al, 2003).

Nos espumantes meio doces os valores encontrados variaram entre 3,18(A2) e 3,51(B2), não apresentando diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os mesmos.

Uma faixa ideal de pH para vinhos espumantes é considerada entre 3,2 e 3,8. Vinhos com pH elevado tem mais propensão a ocorrer alterações oxidativas e microbiológicas (AERNY,1985).

Os vinhos espumantes produzidos no Brasil têm como característica valores de acidez total considerados altos, isto é, valores superiores a 70 meq. L⁻¹, e valores de pH entre 3,10 e 3,40, para os produtos no Sul do Brasil (Rizzon et al., 2000).

Brasil, (2018) estabelece os limites para os valores mínimos de acidez total em espumantes em 4,0 g L⁻¹ e máximo de 130 g L⁻¹. Para acidez volátil não existe valores mínimos estabelecidos pela legislação brasileira, mas possui valores máximos de 20 mEq/L.

Nos espumantes bruts analisados foram obtidos valores para acidez total entre 5,62 g L⁻¹ e 8,72 g L⁻¹, estando dentro da legislação brasileiras e apresentando diferença ($p < 0,05$) entre elas. Os resultados obtidos para acidez volátil apresentaram valores entre 0,60 g L⁻¹ e 0,71 g L⁻¹, com diferenças significativas ($p < 0,05$) entre elas. Os espumantes do VSF apresentaram uma menor acidez volátil que os espumantes produzidos no sul do Brasil. Este fato comprova que as condições de clima do Sul do Brasil, com chuvas intensas nos meses de colheita, entre dezembro e fevereiro, podem causar problemas de sanidade das uvas, ocorrendo aumento nos valores de acidez volátil. No caso do VSF, a colheita ocorre, em sua grande maioria, em períodos secos, obtendo-se uvas sãs, sem podridão, com valores baixos de acidez volátil (PEREIRA et al., 2018; PEREIRA et al., 2016).

Uma elevada taxa de acidez volátil nos vinhos pode ser originada pela má qualidade da uva, durante a maturação e colheita, ocasionando para o produto final uma perda de matéria corante, substâncias aromáticas, grau alcoólico e aumento do ácido acético (RIBÉREAU-GAYON, 2003).

Os espumantes meio-doces apresentaram valores de acidez total variando entre 5,57 g L⁻¹ e 10,30 g L⁻¹, com diferenças significativas ($p < 0,05$) para estes produtos produzidos no Vale do São Francisco. A acidez volátil dos espumantes meio doce apresentaram valores entre 0,68g L⁻¹ a 0,70g L⁻¹, não apresentando diferenças ($p < 0,05$) entre elas.

De acordo com a Lei nº 10.970, o limite máximo permitido é de 20 meq.L⁻¹ de acidez volátil corrigida ou 1,2 g.L⁻¹ em ácido acético. O valor médio está entre 0,6 e 0,7 g L⁻¹ em ácido acético (BRASIL, 2004).

Segundo Hashizume (2001), a acidez volátil do vinho é composta principalmente por ácidos voláteis, sendo o componente principal o ácido acético. Para um vinho possuir uma boa sanidade deve apresentar um baixo teor em acidez volátil.

As atuações principais do SO₂ total no vinho são de agir como antisséptico, antioxidante e protetor dos compostos em geral, e dos compostos ligados aos aromas dos vinhos. No mosto, age como antioxidante e antisséptico, inibindo o funcionamento das enzimas oxidativas tirosinase e lacase, agindo seletivamente sobre as leveduras e microrganismos indesejáveis, e possui ação reguladora de temperatura na fermentação (RIBÉREAU-GAYON et al., 2003).

Os índices de SO₂ total encontrados nos espumantes brut oscilaram entre 101,48 mg L⁻¹ e 181,23 mg L⁻¹, apresentando diferenças ($p < 0,05$) entre elas. De acordo com Brasil (2004), o valor máximo previsto para a presença de SO₂ total presente nos vinhos é de 350 mg. L⁻¹, demonstrando que as amostras estão dentro do permitido. As amostras de vinhos meio doce apresentaram valores entre 123,85 mg L⁻¹ e 202,09 mg L⁻¹, com diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as amostras. Apesar de sua importância na conservação dos vinhos, os níveis de SO₂ total devem ser administrados com dosagens moderadas pois, como afirma Rizzon (2000), quantidades reduzidas de SO₂ ocasiona uma menor possibilidade de formação de ácido sulfúrico e de mercaptano.

Os índices de SO₂ livre nos espumantes brut apresentaram resultados variados entre as amostras do Vale do São Francisco, com valores de 20,94(A1) e 20,49(B2), e da Serra Gaúcha, com valores de 16,88. Tais diferenças podem ser devido ao grau de maturidade e sanidade das uvas. O dióxido de enxofre, adicionado com objetivo de conservação dos vinhos, também pode ser produzido em pequenas quantidades nas uvas, em consequência do metabolismo das leveduras, formando-se compostos voláteis com a presença de enxofre, normalmente ligados a defeitos, sendo negativos aos vinhos (RIBÉREAU-GAYON et al., 2003).

Nos espumantes meio doce os valores variaram entre 13,56 mg L⁻¹, no espumante produzido no Sul, e 51,40mg L⁻¹, em um dos espumantes produzidos no Vale do São Francisco, com diferenças significativas (p<0,05) entre as amostras.

5.2. Compostos Voláteis

Os compostos voláteis encontrados nas amostras de espumantes secos e meio-doces estão apresentados na Tabela 4. No geral, foram encontrados 69 compostos, sendo que destes 64 estavam presentes e identificados na amostra de espumante Brut da Vinícola A (A1), 52 na amostra Brut da Vinícola B (B1), 57 no vinho Brut da Serra Gaúcha (R1), 65 na amostra Demi-sec da Vinícola A (A2), 52 na amostra Demi-sec da Vinícola B (B2) e 59 no espumante Demi-sec da Serra Gaúcha (R2). A composição dos espumantes foi basicamente, em sua maioria, de compostos identificados como ésteres, álcoois superiores e terpenos

O número de compostos obtidos no presente estudo foi superior ao número observado por outros autores pesquisando a composição aromática de vinhos. Perez-magariño *et al.* (2015), que avaliaram a influência do envelhecimento dos vinhos espumantes em garrafas contendo borra, identificaram 31 compostos. Ubeda et al., (2018), que estudaram as mudanças nos compostos voláteis e atributos sensoriais durante o processo de produção de vinho espumante pelo método tradicional, identificaram 50 compostos. Nascimento et al (2018), estudaram o perfil volátil dos espumantes produzidos pelo método tradicional de região semi-árida, encontraram 33 compostos.

Tabela 4: Compostos Voláteis encontrados nos espumantes Brut e Demi-sec.

Composto	IR _L	IR _C	% Área A1	% Área B1	% Área R1	% Área A2	% Área B2	% Área R2
Aldeído								
Furfural	838	838	0,45	0,33	0,55	1,08	0,35	0,81
Benzaldeído	970	970	0,01	0,04	0,01	0,01	0,04	0,02
5-metil-2-furfural	966	966	0,01	Nd	0,01	0,01	Nd	0,01
Éster								
Butanoato de etila	804	805	0,11	0,57	0,42	0,31	0,47	0,18
Lactato de etila	821	823	0,80	7,94	4,03	0,80	7,11	7,97
Acetato de isoamila	880	880	0,35	1,94	0,25	0,49	2,38	0,34
Hexanoato de etila	1003	1003	1,89	8,34	4,77	4,68	7,50	2,15
Octanoato de etila	1197	1197	3,34	22,40	15,21	16,42	21,77	6,92
Decanoato de etila	1396	1397	0,60	2,35	1,20	2,00	2,95	0,78
3-Metilbutanoato de etila	824	856	0,14	Nd	0,12	0,15	Nd	0,11
Acetato de hexila	1016	1016	Nd	0,48	Nd	Nd	0,50	Nd
Heptanoato de etila	1082	1100	0,02	0,03	0,05	0,06	0,02	0,07
2,3-Epoxibutirato de etila	837	850	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03
Benzeneacetato de etila	1243	1243	0,04	0,08	0,15	0,28	0,06	0,20
Caproato de isoamila	1253	1250	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
2-hidroxi-3-metilbutanoato de etila	975	972	0,02	0,01	0,01	0,03	0,00	0,03
2-Hexenoato de etila	1046	1048	Nd	0,03	-	Nd	0,03	Nd
2-Furancarboxilato de etila	1053	1055	0,06	0,04	0,09	0,14	0,04	0,08
2-hidroxi-4-metilpentanoato de etila	1060	1060	0,07	0,03	0,07	0,09	0,04	0,25
Lactato de isoamila	1047	1072	0,02	0,11	0,09	0,04	0,09	0,20
Dodecanoato de etila	1595	1595	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
Succinato de 3-metilbutilo de etila	1436	1431	0,05	0,03	0,05	0,05	0,03	0,07
Octanoato de isoamila	1433	1449	0,00	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01
Octanoato de metila	1126	1126	Tr	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01
Acetato de 2-fenetil	1256	1256	0,06	0,30	0,03	0,14	0,32	0,06
Acetato de 4-terpinenilo	1273	1262	0,01	Nd	0,01	0,03	Nd	0,03
Succinato de etila	1183	1185	4,03	2,89	4,71	4,90	2,39	6,21
Hidroxibutanoato de dietila	1244	1266	0,03	Nd	0,06	0,10	Nd	0,05
9-Decenoato de etila	1360	1389	0,12	0,35	0,66	0,47	0,47	0,49
Succinato de butilo e etila	1350	1332	0,01	Nd	Nd	0,02	nd	0,02

Álcool								
Álcool isoamílico	768	761	82,44	44,41	59,36	59,53	46,77	64,05
Álcool benzílico	1005.7	1040	Nd	0,01	0,01	Nd	0,01	0,02
2-Heptanol	903	906	0,00	Nd	Nd	0,01	Nd	Nd
3-(E)-Hexenol	853	858	Nd	0,07	Nd	Nd	0,11	Nd
3-(Z)-Hexenol	860	862	0,13	0,08	0,06	0,11	0,07	0,06
1-Hexanol	876	877	1,13	2,30	1,59	0,97	1,67	1,65
1-Heptanol	972	975	0,06	0,03	0,02	0,24	0,02	0,03
1-Octen-3-ol	963	984	Nd	Nd	Nd	0,01	Nd	Nd
2,3-Butanodiol	806	807	0,26	0,65	0,38	0,55	0,54	0,35
3- (Metiltio) -1-propanol	944	985	0,02	Nd	0,02	0,01	Nd	0,03
4-Metil-1-pentanol	845	844	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
3-Metil-1-pentanol	850	853	0,06	0,06	0,07	0,08	0,08	0,03
Álcool feniletílico	1118	1119	2,57	2,04	2,50	2,20	1,43	3,30
1-Octanol	1074	1075	0,02	0,07	0,02	0,04	0,05	0,10
Ácido								
Ácido hexanóico	973	995	0,04	0,08	0,05	0,02	0,16	0,03
Ácido octanóico	1156	1191	0,06	0,82	1,61	1,13	1,54	0,60
Ácido 2,4,6-trimetilmandélico	1504	1492	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Ácido decanóico	1371	1371	0,02	0,15	0,11	0,31	0,12	0,07
Cetona								
Di-hidro-2-metil-3 (2H) -tiofenona	952	995	0,04	Nd	Nd	0,03	Nd	Nd
2-Nonanona	1074	1095	0,07	0,10	0,07	0,11	0,09	0,05
2-Undecanona	1274	1295	0,01	0,01	Nd	0,01	0,01	Nd
(1Z) -1- (3,5,5-Trimetil-2-ciclo-hexen-1-ilideno) -2-propanona	1436	1426	0,02	0,03	0,05	0,05	0,03	0,05
b-damascenona	1361	1384	0,01	0,03	0,02	0,05	0,02	0,02
Éter								
2,2-dimetil-5- (1-metil-1-propenil) -tetra-hidrofurano	1049	1048	0,04	Nd	0,11	0,14	Nd	0,16
Terpeno								
Limoneno	1020	1030	0,01	0,01	Nd	0,03	0,01	0,02
Eucaliptol	1023	1037	0,01	Nd	0,01	0,01	Nd	0,02
p-Cimeno	1011	1026	0,01	Nd	Nd	0,04	nd	0,02

1,4-Cineol	1010	1019	0,01	Nd	Nd	0,04	nd	Nd
Óxido de linalol	1076	1076	0,06	0,03	0,12	0,16	0,03	0,34
Óxido de (E) -furano linalol	1092	1092	0,02	Nd	0,03	0,04	Nd	0,11
α -Terpinoleno	1080	1086	0,01	Nd	Nd	0,02	Nd	Nd
Linalol	1082	1103	0,02	0,05	0,01	0,05	0,04	0,02
Hotrienol	1107.7	1107	0,02	0,07	0,05	0,09	0,05	0,15
Óxido de Nerol	1151	1155	0,06	0,05	0,20	0,15	0,04	0,52
Ocimenol	1153	1158	0,02	0,01	0,04	0,11	0,01	0,10
α -Terpineol	1169	1169	0,02	Nd	0,03	0,09	Nd	0,08
1-terpineol	1120	1141	0,01	Nd	Nd	0,04	Nd	Nd
Outros								
1,2-di-hidro-1,1,6-trimetil naftaleno	1354	1357	0,03	0,04	0,06	0,06	0,04	0,09
2,4-di-terc-butilfenol	1509	1507	0,33	0,39	0,55	0,81	0,36	0,59

*IR - Índices de retenção calculados e comparados com data bases como NIST.

*A1 espumante Brut da Vinícola A; B1 espumante Brut da Vinícola B; R1 espumante Brut da Serra Gaúcha; A2 espumante Demi da Vinícola A; B2 espumante Demi Vinícola B; R2 espumante Demi da Serra Gaúcha. Fonte: Próprio Autor, (2019).

O composto majoritário encontrado, para todas as amostras de espumante, foi o álcool isoamílico, com áreas de 82,44%, 44,41%, 59,36%, 59,53%, 46,77% e 64,05% para a amostra A1, B1, R1, A2, B2 e R2, respectivamente. Este composto possui origem fermentativa e sua presença pode estar relacionada à atividade enzimática de leveduras endógenas, sendo que a sua formação está ligada ao metabolismo de aminoácidos. O segundo composto encontrado em maior área foi o octanoato de etila, com uma área de 3,34% para a amostra A1, 22,40% para a B1, 15,21% para a R1, 16,42% para a A2, 21,77% para a B2 e 6,92% para a R2. O terceiro composto encontrado em maior área foi o hexanoato de etila, com 1,89% para a amostra A1, 8,34% para a B1, 4,77% para a R1, 4,68% para a A2, 7,50% para a B2 e 2,15% para a R2. Assim como Garofalo, Berbegal, *et al.* (2018) que também encontraram nos espumantes brancos o álcool isoamílico como o composto mais abundante, seguido do octanoato de etila.

Os ésteres têm como função contribuir para as características sensoriais de vinhos, com notas de aromas frutados e florais (Ferreira *et al.*, 1995). No presente trabalho, os ésteres apresentaram maior presença nos espumantes R1, A2 e R2 e as menores quantidades no B1 e B2. Dentre os ésteres avaliados, o octanoato de metila foi detectado em todos os espumantes, com exceção do A1, não tendo sido detectado. Este éster também foi determinado nos trabalhos de Ubeda, *et al.* (2018) e Ruiz-Moreno, *et al.* (2017). Estes últimos atestam que o octanoato de metila pode ser considerado um potencial contribuinte aromático ligado a vinhos espumantes jovens, podendo atestar que os espumantes analisados neste trabalho não passaram pelo processo de envelhecimento.

O acetato de hexila foi o éster que apareceu apenas no espumante da vinícola B, apresentando concentração de 0,48% e 0,50%, nos espumantes B1 e B2, respectivamente. Em contrapartida, os espumantes B1 e B2 não apresentaram os ésteres 3-metilbutanoato de etila, acetato de 4-terpinenilo, hidroxibutanoato de dietila e butanodioato de butil etil. Este último também não foi detectado no espumante R1 produzido na Serra Gaúcha.

A quantidade de aldeídos identificados nos vinhos espumantes de ambas as regiões foi pequena, tendo sido encontrados apenas furfural, benzaldeído e o 5-metil-2-furfural, sendo que o último não foi encontrado nos espumantes da Vinícola B.

Quanto aos álcoois superiores, foi o segundo grupo presente, com alguns compostos identificados, mas não em todos os espumantes. Os álcoois superiores são sintetizados pelas leveduras através da rota anabólica da glicose ou através da quebra dos aminoácidos correspondentes, como valina, isoleucina entre outros, e consequentemente são liberados para o meio como metabólitos secundários das leveduras, sendo considerados os responsáveis pelos 115 aromas fermentativos de vinhos (Ribereau-Gayon et al. 2006; Caliari et al., 2014). Os álcoois apresentaram concentração maior no espumante R2 em relação aos demais. Dos álcoois encontrados, o álcool isoamílico apresentou as maiores áreas, mas destacaram-se também o álcool benzílico, que apresentou concentração entre 0,01% e 0,02%, tendo sido identificado em todas as amostras, com exceção das amostras A1 e A2. O 2-heptanol foi o álcool com a menor concentração, com valores de 0,002% e 0,008% nos espumantes A1 e A2, não tendo sido identificado nos outros espumantes.

O 3-(E)-hexenol foi identificado apenas nos espumantes B1 e B2, com as concentrações de 0,07% e 0,11%, respectivamente, não tendo sido identificado nos outros espumantes. Também se destaca o 3-(Metiltio)-1-propanol, que apresentou concentração de 0,01% e 0,03% nos espumantes A2 e R2, respectivamente, e não tendo sido detectado nos espumantes B1 e B2.

O álcool 1-octen-3-ol obteve concentração de 0,01%, tendo sido determinado somente no espumante A2. Steel, Blackman e Schmidtke (2013) informaram que este álcool, juntamente com outros compostos, são os principais responsáveis por off-flavors nos vinhos e sua presença é devido à contaminação da uvas utilizadas por microorganismos, como *B. cinerea*, espécies de *Penicillium*, *Aspergillus* spp., e *Rhizopus nigricans*, e/ou em alguns casos a combinação dos mesmos.

Dos terpenos identificados nos espumantes o que obteve maior concentração foi o oxido de nerol, com variação de concentração entre 0,04% e 0,52%, seguido do oxido de linalol, variando entre 0,02% e 0,34%. O maior índice de concentração, nos dois casos, foi com o espumante R2 da Serra Gaúcha. O linalol e o α -terpineol, por sua vez, apresentaram maiores concentrações no espumante A1 do Vale do São Francisco.

Os compostos limoneno, eucaliptol e α -terpinoleno apresentaram as menores concentrações dentre os terpenos. O limoneno apresentou variação de 0,01% a

0,03% e foi encontrado em todos os espumantes, com exceção do R1 da Serra Gaúcha. O eucaliptol apresentou variação de 0,01% no espumante A1 e 0,02% no espumante R2, não tendo sido identificado nas amostras B1 e B2 do Vale do São Francisco. O α -terpinoleno foi identificado nos espumantes A1, com concentração de 0,01%, e no A2, com 0,02%. O composto α -terpineol também não foi identificado nos espumantes B1 e B2 e este apresentou concentração de 0,02% no espumante A1, 0,03% no espumante R1, e 0,08% e 0,09% nos espumantes R2 e A2. Di Stefano, Maggiorotto, e Gianotti (1992) mostraram que o nerol pode primeiro ciclizar em α -terpineol que é posteriormente convertido em limoneno por desidrogenação.

O óxido de (*E*)-furano linalol apresentou sua concentração baixa de 0,02% no espumante A1, concentração intermediária de 0,03% e 0,04% nos espumantes R1 e A2 respectivamente, e maior concentração de 0,11% no espumante R2, e não foi detectado nos espumantes B1 e B2 produzidos na Vinícola B do Vale do São Francisco.

Os espumantes A1 e A2 foram os que apresentaram a maior quantidade de terpenos em sua composição volátil apresentando 13 compostos identificados. Os espumantes B1 e B2 tiveram identificados 6 terpenos em cada e diferente dos anteriores o espumante R1 só apresentou 8 compostos enquanto o seu referente Demi-sec apresentou 11 compostos. Vale destacar que dentre esses compostos a concentração dos terpenos encontrados nos espumantes demi-sec foi maior comparada com os seus respectivos espumantes Brut.

Os espumantes também apresentaram alguns compostos cetônicos em sua composição volátil, como a di-hidro-2-metil-3(2H)-tiofenona, que teve concentrações identificadas nos espumantes A1 (0,04%) e A2 (0,03%), não tendo sido identificado nos demais espumantes. Já o composto 2-undecanona, apresentou menor concentração nos espumantes, com 0,01% para o espumante A1, 0,01% para o espumante B1, 0,01% para o espumante A2 e 0,01% para o espumante B2, não tendo sido identificado nos espumantes R1 e R2.

O número de ácidos voláteis nos espumantes foi baixo em relação a compostos como ésteres e álcoois, mas todos os álcoois identificados foram encontrados em todos os espumantes. Dentre eles, encontra o ácido 2,4,6-trimetilmandélico, que foi encontrado com menor concentração, com 0,01%, 0,01%, 0,01%, 0,01%, 0,01% e 0,02%, referentes aos espumantes A1, B1, R1, A2, B2 e R2,

respectivamente. O ácido que apresentou maior concentração foi octanóico, determinado com uma concentração de 0,061% no espumante A1, 0,82% no B1, 1,61 no R1, 1,13% no A2, 1,54% no espumante B2 e 0,60% no espumante R2.

As diferenças entre os espumantes podem ser explicadas pelos fatores ambientais variados como o clima, quantidade de chuva, intensidade de luz solar recebida pela planta, bem como variedade de uva utilizada. Pode-se sugerir que a variação dos compostos observada é devida às uvas utilizadas em cada vinícola. Como exemplo, a vinícola A utiliza uvas do tipo Syrah, Tempranillo e outras, enquanto a vinícola B utiliza uvas do tipo Chenin Blanc, Sauvignon Blanc e Verdejo. As outras vinícolas não se tem informações sobre a composição varietal.

Entre as amostras de espumante analisadas, os espumantes Brut e Demi produzidos na Vinícola B apresentaram menor quantidade de compostos voláteis, sendo esse fator em decorrência das técnicas de produção utilizadas, ou mesmo a combinação de variedades, bem como as condições climáticas, solo da região, e técnicas de cultivo, visto que esses fatores apresentam interferência na composição aromática das uvas, resultando em menor número de compostos identificados nos espumantes (CARBONNEAU *et al.*, 2007; RIBEREAU-GAYON *et al.*, 2004). As amostras que apresentaram maior número de compostos voláteis foram os espumantes Brut e Demi-sec, produzidos na Vinícola A (que se destaca entre as principais produtoras de uva do Brasil), fator que ressalta ainda mais a influência das condições de cultivo das uvas na composição aromática do produto final.

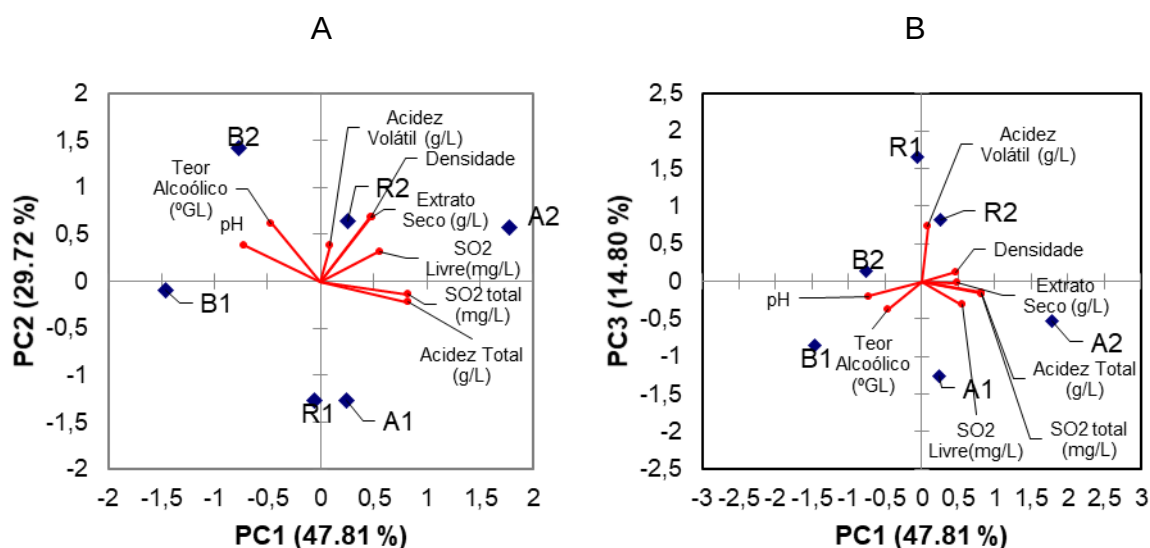
Portanto, apesar das diferenças entre os espumantes tipo brut e demi-sec, observou-se que o fator que mais influenciou a composição aromática das amostras estudadas foram as condições de cultivo de cada região, bem como as variedades utilizadas na elaboração, já que em todas as amostras analisadas, os espumantes produzidos em mesma região, apresentaram valores semelhantes.

5.3. Análise de componentes principais

Os dados obtidos das características físico-químicas, da Tabela 3 (Figura 1), e dos compostos voláteis, da Tabela 4 (Figura 2), foram utilizados para a análise de componentes principais (ACP), com o intuito de, a partir da análise estatística multivariada, identificar as semelhanças e diferenças entre as amostras, e os principais compostos e/ou parâmetros qualitativos, que explicam estas

características dos diferentes tipos e origens de vinhos espumantes estudados. Pode-se observar os gráficos obtidos entre os componentes principais (PCs) PC1 x PC2 (Figura 1A), que explicaram 77,53% da variabilidade total dos dados, bem como PC1 x PC3, que explicaram 62,61% da variabilidade total (Figura 1B),.

Figura 1: Análise de componentes principais a partir das características físico-químicas dos vinhos espumantes Brut e Demi-sec do Vale do São Francisco (A1, A2, B1 e B2) e da Serra Gaúcha (R1 e R2), avaliando a relação PC1xPC2 (A) e PC1xPC3(B).



Pela Figura 1A (PC1 x PC2), o PC1 explicou 47,81% da variabilidade dos dados, separando os vinhos espumantes A2, demi-sec da vinícola 1 do VSF, dos vinhos B1, brut, da vinícola 2 do VSF. Os vinhos A2 foram caracterizados pelos parâmetros físico-químicos SO₂ livre e total e acidez total, localizados na parte positiva do eixo x, enquanto que os vinhos B1, localizados na parte negativa do eixo x, foram caracterizados pelo pH. O PC2 explicou 29,72% dos dados, e separou os vinhos B2, demi-sec da vinícola 2 do VSF, na parte positiva do eixo y, dos vinhos A1 e R1, ambos bruts, da vinícola 1 e da Serra Gaúcha, respectivamente. O vinho B2 foi caracterizado pelo teor alcoólico e acidez volátil, enquanto que os vinhos A1 e R1 foram caracterizados inversamente pelo teor alcoólico e pela acidez volátil.

Pela Figura 1B, a ACP feita com os PC1 x PC3, separou principalmente os vinhos A1 (brut da vinícola 1 do VSF) do R1 (brut da Serra Gaúcha, pelo PC3). O vinho R1, na parte positiva do eixo y, foi caracterizado pela acidez volátil, enquanto

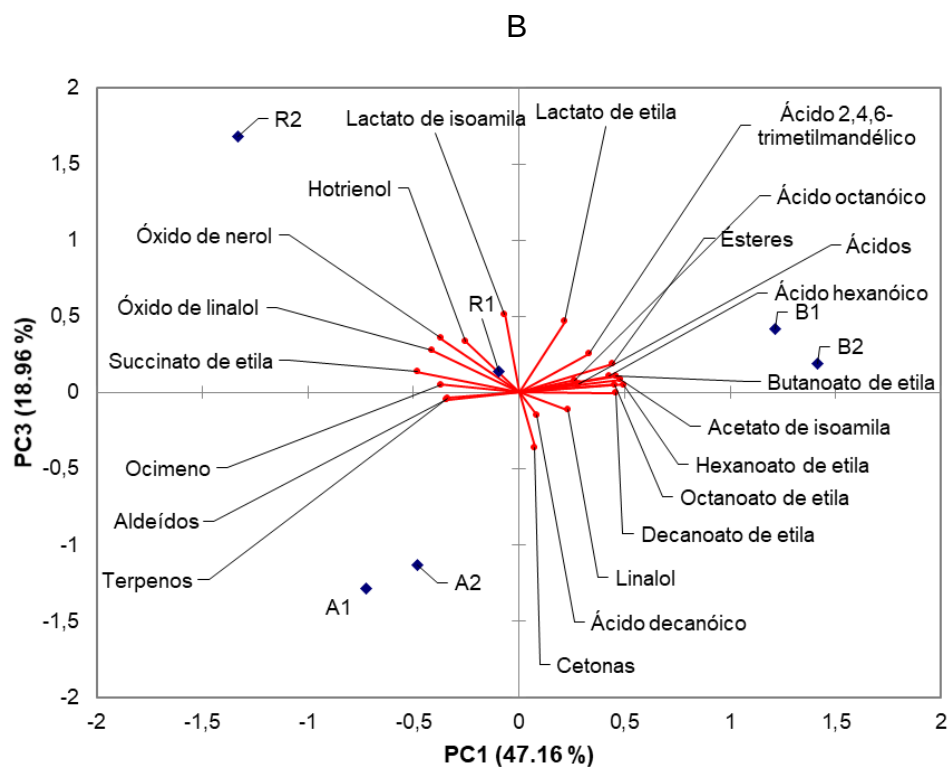
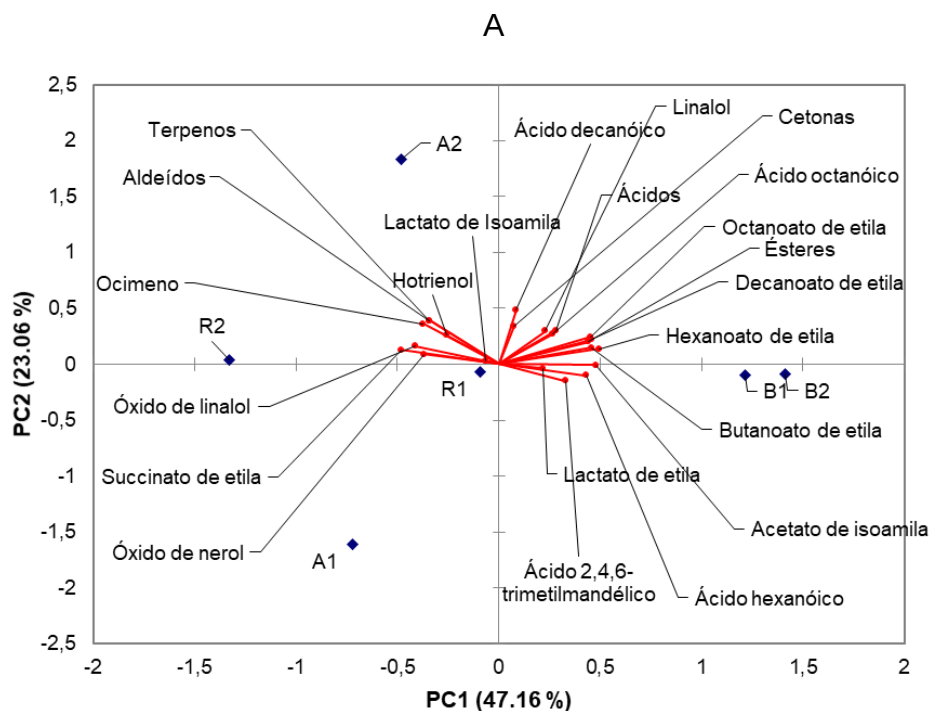
que o vinho A1, foi caracterizado inversamente pela mesma acidez volátil, por ter apresentado menores valores de AV, conforme a Tabela 3. Nesta Figura 1A, pode-se observar também uma tendência de separação entre vinhos secos (bruts) de meio-doces (demi-secs), à exceção do vinho B1, que está localizado próximo ao eixo x, na parte negativa.

Pode-se inferir que os vinhos foram mais separados em função do tipo, entre secos (brut) ou meio doces (demi-secs), conforme PC2 da Figura 1A, do que em função da origem, se obtidos do Vale do São Francisco ou da Serra Gaúcha, e mesmo em função das variedades.

Pela Figura 2, pode-se observar a ACP obtida a partir dos resultados obtidos das análises dos compostos voláteis. Os gráficos obtidos entre os componentes principais (PCs) PC1 x PC2 (Figura 2A), explicaram 70,22% da variabilidade total dos dados, bem como das PC1 x PC3, que explicaram 66,12% da variabilidade total (Figura 2B).

A Figura 2A, a PC1 explicou 47,16% da variabilidade total dos dados, separando os vinhos B1 e B2, localizados na parte positiva do eixo x, dos vinhos R1 e R2, localizados na parte negativa do eixo x. Os vinhos B1 e B2 foram caracterizados pelos compostos hexanoato de etila, butanoato de etila e acetato de isoamila e hexanoato de etila, enquanto que os vinhos R1 e R2 foram caracterizados pelos compostos óxido de linalol, succinato de etila, óxido de nerol e ocimenol. A PC2 explicou 23,06% dos dados, e separou os vinhos A2, localizados na parte positiva do eixo y, e caracterizados pelos compostos ácido decanóico e terpenos, dos vinhos A1, localizados na parte negativa do eixo y, e caracterizados inversamente pelos compostos ácidos octanóico e decanóico e cetonas.

Figura 2: Análise de componentes principais dos compostos voláteis dos vinhos espumantes Brut e Demi-sec avaliando a relação PC1xPC2(A) e PC1xPC3(B).



Pela Figura 2B, a PC1 explicou 47,16% da variabilidade total dos dados, separando os vinhos B1 e B2, localizados na parte positiva do eixo x, dos demais. Os vinhos B1 e B2 foram caracterizados pelos compostos butanoato de etila, acetato

de isoamila e hexanoato de etila. A PC2 explicou 18,96% dos dados, e separou os vinhos R2, localizados na parte positiva do eixo y, e caracterizado pelos compostos succinato de etila, óxido de linalol e lactato de isoamila, dos vinhos A1 e A2, localizados na parte negativa do eixo y, e caracterizados pelos compostos cetonas, terpenos e aldeídos.

Diferentemente dos resultados obtidos com a ACP dos parâmetros físico-químicos, a ACP dos compostos voláteis separou os vinhos mais em função das empresas vinícolas, pela tipicidade, do que pelo tipo de vinho, se secos (bruts) ou meio-doces (demi-secs), ou pela região geográfica. Esta tipicidade pode ser explicada pelo manejo adotado pelas empresas em nível de campo, na viticultura, pelas variedades utilizadas, ou mesmo pelos protocolos de elaboração utilizados. Reforça-se desta forma, com os compostos voláteis, que a tipicidade obtida pelos produtos depende das estratégias usadas nos processos de obtenção das uvas e na elaboração dos vinhos, por cada empresa vinícola.

6. CONCLUSÃO

O presente estudo realizou uma análise da composição físico-química e do perfil aromático de vinhos espumantes secos e meio-doces, obtidos de empresas vinícolas do Vale do São Francisco e da Serra Gaúcha, com diferenças significativas para todos os parâmetros avaliados.

Os vinhos da vinícola B do Vale do São Francisco apresentaram maior teor alcoólico que os vinhos da outra vinícola, bem como dos vinhos da Serra Gaúcha.

Os vinhos da Serra Gaúcha apresentaram menor extrato seco e maior acidez volátil quando comparado aos vinhos do Vale do São Francisco.

Os vinhos da Vinícola A do Vale do São Francisco foram os que apresentaram quantidades maiores de compostos voláteis enquanto que os da vinícola B apresentaram as menores quantidades.

Em relação ao perfil volátil, os vinhos apresentaram diferenças significativas, reveladas pela análise de componentes principais. Quando a ACP foi aplicada aos dados físico-químicos, os vinhos foram diferenciados principalmente pelo tipo, entre secos e meio-doces, do que pela região de origem ou pelas variedades utilizadas. Em relação à ACP aplicada aos compostos voláteis, os vinhos tiveram maior influência das empresas vinícolas, do que do tipo de vinho ou da origem geográfica.

BIBLIOGRAFIA

AERNY, J. Définition de la qualité de la vendange. **Revue Suisse Viticulture, Arboriculture, Horticulture**, Nyon, v. 17, n. 4, p. 219-223, 1985.

ALVES, M. E. ; TONIETTO, J.; MONTEIRO, J. E. B. A. **Condições Meteorológicas e sua Influência na Safra Vitícola de 2014 em Regiões Produtoras de Vinhos Finos do Sul do Brasil**. Embrapa. Bento Gonçalves, RS. 2014. (ISSN 1516-8093).

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of the Agricultural Chemists**. 11 ed. Washington: AOAC, 1992, 1115 p.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. Washington, DC: 16 ed., v. 2, 1998.

ARDREY, R. E. Liquid Chromatography-Mass Spectrometry: An Introduction, Aroma compound so fan Italian wine (*Ruché*) by HS-SPME analysis coupled with GC-ITMS. **Food Chemistry**, v. 80, n.1, p. 125-133, 2003.

BALTUSSEN, E. et al. Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), a novel Extraction Technique for Aqueous Samples: Theory and Principles. **J. Microcolumn**. V 11, p. 737-747, 1999.

BARROS, E. P. et al. Development and validation of automatic HS-SPME with a gas chromatography-ion trap/mass spectrometry method for analysis of volatiles in wines. **Talanta**, n. 101, p. 177-186, 2012.

BEHRENS, J. H.; SILVA, M.A.A.P; WAKELING, I.N. Avaliação da aceitação de vinhos brancos varietais brasileiros através de testes sensoriais afetivos e técnica multivariada de mapa de preferência interno. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 1999. v. 19, n. 2, p. 214-220.

BONINO, M. et al. Characterization of Muscat wines aroma evolution using comprehensive gas chromatography followed by a post-analytic approach to 2D contour plots comparison. **Food Chemistry**, v.140(1-2), p.57-67, 2013.

BOULTON, R. B. et al. **Teoría y Práctica de La Elaboración Del Vino**. Editorial Acribia, S.A., Zagarosa, Espanha, 636p, 2002.

BRAMLEY, R.G.V.; OUZMAN, J.; BOSS, P.K. Variation in vine vigour, grape yield and vineyard soils and topography as indicators of variation in the chemical composition of grapes, wine and wine sensory attributes. **Australian Journal of Grape and Wine Research**. v.17, p.217-229, 2011.

BRASIL, *Instrução Normativa nº 14, de 08 de fevereiro de 2018*. Estabelece a Complementação dos Padrões de Identidade e Qualidade do Vinho e Derivados da Uva e do Vinho. Ministério da Agricultura. Brasília, DF, 14, agosto. 2018.

BRASIL. Lei n. 10.970, de 12 de novembro de 2004. Altera dispositivos da Lei no 7.678, de 08 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 13 nov. 2004.;

BRASIL. MINISTERIO DA AGRICULTURA, PECUARIA E ABASTECIMENTO, **PORTARIA Nº 43, DE 18 DE MAIO DE 2016.**;

BUXADERAS, S.; LÓPEZ-TAMAMES, E. Sparkling wines: features and trends from tradition. **Advances in Food and Nutrition Research**, v.66, p.1–45, 2012.

CALIARI, et al. Effect of the Traditional, Charmat and Asti method production on the volatile composition of Moscato Giallo sparkling wines. **LWT - Food Science and Technology**, v. 61, p. 393-400, 2015.

CALIARI, V.; ROSIER, J. P.; BORDIGNON-LUIZ, T. Vinhos espumantes: métodos de elaboração. **Evidência**: Joaçaba-SC, v. 13, n. 1, p. 65-77, Janeiro/Junho 2013.

CAMARGO, U. A. et al. Introdução e avaliação de novas cultivares para vinho no Vale do São Francisco. **A Produção de Vinhos em Regiões Tropicais**, Petrolina, Recife - PE, v. I, p. 103-109, Agosto 2004.

CAMARGO, U.A.; PEREIRA, G.E.; GUERRA, C.C. Wine grape cultivars adaptation and selection for tropical wines. **Acta Horticulturae**, n. 919, p. 121-129, 2011.

CARBONNEAU, A.; DELOIRE, A.; JAILLARD, B. Viticulture. La vigne: Physiologie, terroir. culture. **Dunod: Paris**, Paris, p. 441, 2007.

CARLIN, et al. Regional features of northern Italian sparkling wines, identified using solid-phase micro extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 208, p. 68-80, 2016.

CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Quim. Nova**, Campinas-SP, v. 31, n. 3, p. 623-636, 2008.

COLLINS, C. H. **Fundamentos de Cromatografia**. Editora Unicamp, p 1, 2006.; DANILEWICS JC. Interaction of sulfur dioxide, polyphenols, and oxygen in a wine-model system: central role of iron and copper. **Am J Enol Vitic.** 2007;58(1):53-60.

DE LERMA, N. et al. Influence of two yeast strains in free, bioimmobilized or immobilized with alginate forms on the aromatic profile of long aged sparkling wines. **Food Chemistry**, v. 250, p. 22-29, 2018.

DEBASTIANI, et al. Cultura da Uva, Produção e Comercialização de Vinhos. **Revista Cesumar Ciências Humanas e Sociais Aplicadas**, v. 20, n. 2, p. 471-485, Jul./Dez. 2015. ISSN 1516-2664.

DEGANI, A. L.; CASE, Q. L.; VIERA, P. C. Cromatografia um breve ensaio. **Química nova na escola**, São Paulo, n. 7, p. 21-25, 1998.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2016. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/9952204/artigo-desempenho-da-vitivinicultura-brasileira-em-2015>>. Acesso em: 16 dez. 2017.

FERREIRA, V. et al. Investigation on the role played by fermentation esters in the aroma of young Spanish wines by multivariate-analysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v.67, p.381–392, 1995.

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

FLANZY, C. Enologia: fundamentos científicos y tecnológicos. **A Madrid Vicente Ediciones, Ediciones Mundi Prensa**, Madrid, n. 1, p. 786, 2000.

FLANZY, C. Enologia: Fundamentos científicos y tecnológicos. **Aromas Em Amv & Mundi-Prensa**, Madri, Espanha, p. 137-168, 2003.

FLANZY, C. Enología: fundamentos científicos y tecnológicos. **Madri: Mundiprensa**, Madrid, 2002.

GABAS, N.; RATSIMBA, B.; GERBAUD, V. Les selstartriquesdans les vins: solubilitéetsursaturation. In: La microbiologie des vinsmousseux: la stabilisation des vins – mécanismesetévaluation. **Toulouse: Lallemand**, p. 95-98, 1994.

GAROFALO, C. et al. Selection of indigenous yeast strains for the production of sparkling wines from native Apulian grape varieties. **International Journal of Food Microbiology**, v. 285, p. 7-17, 2018.

GRAFIT, et al. Development of a Solid-phase microextraction (SPME) Fiber protector and its application in flammable liquid residues analysis. **Forensic Science International**, v. 292, p. 138-147, September 2018.

GUERRA, C. C.; PEREIRA, G. E. A qualidade e a tipicidade dos vinhos finos tranquilos e espumantes brasileiros. **Territoires du Vin**, v. 9, p. 1-10, 2018.

HASHIZUME, T. Tecnologia do vinho. In: AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A. (Coords.). **Biotecnologia na produção de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. v. 4, cap. 2. (Série Biotecnologia Industrial). 523 p.

HERNÁNDEZ, et al. Gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry to analyze trace-level organic compounds in the environment, food safety and toxicology. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 2, p. 388-400, 2011.

JACKSON, R. S. **Wine Science: Principle and Application**. 3. ed. California: Elsevier Academic Press, 2008.

KEDZIORA-KOCH, K.; WASIAK, W. Needle-based extraction techniques with protected sorbent as powerful sample preparation tools to gas chromatographic analysis: Trends in application. **Journal of Chromatography A**, v. 1565, p. 1-18, 2018.

KITSON, F. G.; LARSEN, B. S.; MCEWEN, C. N. Gas Chromatography and Mass Spectrometry - A Practical Guide. **Academic: London**, 1996.

LORENZO, C. et al. Differentiation of co-winemaking wines by their aroma composition. **European Food Research and Technology**, v. 227, p. 777-787, 2008.

MACNEIL, K. A. **Bíblia do Vinho**, 2ed. Rio de Janeiro: Ediouro. p 44- 161, 2003.

MANICA, I.; POMMER, C. V. (Ed). **Uva: do plantio a produção, pós-colheita e mercado**. Editado por I. MANICA E C. V. POMMER. Porto Alegre: Cinco Continentes, 2006. 185 p.

MCEWEN, ; MCKAY,. A Combination Atmospheric Pressure LC/MS:GC/MS Ion Source: Advantages of Dual AP-LC/MS:GC/MS Instrumentation. **American Society for Mass Spectrometry**, v. 16, p. 1730-1738, 2005.

MENDES, B.; GONÇALVES, J.; CÂMARA , J. S. Effectiveness of high-throughput miniaturized sorbent- and solid phase microextraction techniques combined with gas chromatography–mass spectrometry analysis for a rapid screening of volatile and semi-volatile composition of wines—A comparative study. **Talanta**, n. 88, p. 79-94, 2012.

MORENO-ARRIBAS, M. Vitória; POLO, M. Carmen (Ed.). **Wine Chemistry and Biochemistry**. Madrid: Springer, 2009. 735 p.

MOURA, M. S. B. de; SOARES, J. M. Variabilidade espacial do clima no Vale do Submédio São Francisco com vistas ao zoneamento mesoclimático. In: I workshop internacional de pesquisa, 1, 2004, Petrolina - Recife. **A Produção de Vinhos em Regiões Tropicais**. Petrolina - Recife: Embrapa Semiárido, 2004. p. 53 - 62.

NASCIMENTO, A. M. de S.; SOUZA, J. F. de; LIMA, M. dos S.; PEREIRA, G. E. Volatile profiles of sparkling wines produced by the traditional method from a Semi-Arid Region. **Beverages**, v. 4, n. 103, p. 1-12, 2018.

NASLAVSKY, F. L. **Aplicação da metodologia de preços hedônicos ao mercado brasileiro de vinhos**. 2010. 96f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Administração de Empresas de São Paulo, São Paulo, 2010.

NICOLLI, K. P. **Estudo dos componentes voláteis de vinhos espumantes Moscatéis através do emprego de microextração em fase sólida e cromatografia gasosa**. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 84, 2013.

NOGUEIRA, J, M, F. Novel sorption-based methodologies for static microextraction analysis: A review on SBSE and related techniques. **Analytica Chimica Acta**. V. 757, p. 1-10, 2012.;

OLIVEIRA, F. S. Potencial **climático da viticultura na microrregião de Mossoró/RN**/ Francisca Sonally de Oliveira -- Mossoró, 2014. 83f.: il. Orientador: Prof. Dr. Celso V. Pommer Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação. 1. Clima. 2. Índices climáticos. 3. Sistema CCM Geovítica. 4. Zoneamento climático. Título. RN/UFERSA/BCOT/859-14 CDD: 551.6 O48p.

ORGANISATION INTERNATIONALE DE LA VIGNE ET DU VIN (OIV). **Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts**. Paris. 1990. 368 p.

OUGH, C. S. **Tratado Básico de Enología**. Zaragoza – España, Acibria, 1992.

PADILHA, C.V.S. et al. Rapid determination of flavonoids and phenolic acids in grape juices and wines by RP-HPLC/DAD: Method validation and characterization of commercial products of the new Brazilian varieties of grape. **Food Chemistry**, 228: 106–115, 2017.

PADILHA, C.V.S. et al. Phenolic compounds profile and antioxidant activity of commercial tropical red wines (*Vitis vinifera* L.) from São Francisco Valley, Brazil. **Journal of Food Biochemistry**, 41: 1-9, 2016.

PEREIRA, G. E. et al. Chemical and aromatic characteristics of Brazilian tropical wines. **Acta Horticulturae**, n. 910, p. 135-140, 2011.

PEREIRA, G. E. et al. Vinhos tropicais do semiárido do Brasil: desvendando o potencial vitivinícola desta nova fronteira geográfica do vinho. **Territoires du Vin**, v. 9, p. 1-13, 2018.

PEREIRA, G.E. et al. Le poids des consommateurs sur l'évolution des vins : l'exemple de la Vallée du São Francisco, Brésil. In: Perard, J. et Perrot, M. (Org.). Vin et civilisation, les étapes de l'humanisation. **Centre Georges Chevrier**, Dijon, p. 301-310, 2016.

PERES, T. B. **Noções básicas de cromatografia**. Biológico, São Paulo, v. 64, n. 2, p. 227-229, 2002.

PERESTRELO, R. et al. Analytical characterization of the aroma of Tinta Negra Mole red wine: Identification of the main odorants compounds. **Analytica Chimica Acta**, v.563, p. 154–164, 2006.

PÉREZ-MAGARIÑO, et al. Grape variety, aging on lees and aging in bottle after disgorging influence on volatile composition and foamability of sparkling wines. **LWT - Food Science and Technology**, v. 61, p. 47-55, 2015.

PEYNAUD, E. **Connaissance et travail du vin**. 2. ed. Paris: Dunod, 1997. 341 p.

PEYNAUD, Emile. Enología práctica: conocimiento y elaboración del vino. Madrid: **Mundi-Prensa**, 1999.

PINHO, P. G. D. et al. Volatile composition of *Catharanthus roseus* (L.) G. Don using solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, n. 49, p. 674-685, 2009.

PISAMITSKII, A.F. Formation of wine aroma: tones and imperfections caused by minor components (review). **Applied Biochemistry and Microbiology**, 37(6): 651-659, 2001.

PRIETO, A. et al. Stir bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 2642-2666, 2010.

QUEIROZ, M.E.C. Extração sortiva em barra de agitação (SBSE): Fundamentos teóricos e fases seletivas. **Scientia Chromatographica**, vol 1, p. 21-29, 2009.

REIS, L. P.; REIS, P. C. M. D. Viabilidade econômica do cultivo de uva irrigada no município de petrolina, PE. **Enciclopédia biosfera, Centro Científico Conhecer**, Goiânia, v. 13, n. 14, p. 1089, 2016.

REYES-GARCE´S, N. et al. Advances in Solid Phase Microextraction and Perspective on Future Directions. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 1, p. 302-360, January 2018.

REYNIER, A. Manuel de viticulture, 2007, 10ª Edition, Paris: Lavoisier, 532 p.

RIBÉREAU-GAYON, P. et al. **Handbook of Enology: the Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments**. 2. ed. Nova Jersey: Wiley & Sons, 2006.

RIBÉREAU-GAYON, P. et al. **Traité d'Oenologie 1. Microbiologie du Vin. Vinifications**. Ed. Dunod Paris, 5ª ed., 2004, 688 p.

RIBÉREAU-GAYON, P. et al. Tratado de Enología. 1. Microbiología del vino - Vinificaciones. 2. **Química del vino – Estabilización y tratamientos**. 1.ed. Buenos Aires: Hemisferio Sur, 2003.

RIZZON, L.A; MENEGUZZO, J; ABARZUA, C. E. **Elaboração de vinho espumante na propriedade vitícola**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2000.

RIZZON, L. A.; MENEGUZZO, J.; GASPARIN, A. M. **Elaboração de vinho muscatel espumante**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2005.

RIZZON, L. A; ZANUZ, M.C; MANFREDINI, S. **Como elaborar vinho de qualidade na pequena propriedade**. Bento Gonçalves: Embrapa, 1994.

_____. **Como elaborar vinho de qualidade na pequena propriedade**. 3ed. Bento Gonçalves: EMBRAPA-CNPUV, 1996.

RUIZ-MORENO, M. et al. The influence of pre-fermentative maceration and ageing factors on ester profile and marker determination of Pedro Ximenez sparkling wines. **Food Chemistry**, v. 230, p. 697-704, 2017.

SCHELEZKI, et al. Comparison of consecutive harvests versus blending treatments to produce lower alcohol wines from Cabernet Sauvignon grapes: Impact on wine volatile composition and sensory properties. **Food Chemistry**, v. 259, p. 196-206, 2018.

SILVA, P. C. G.; CORREIA, R. C. Caracterização social e econômica da cultura da videira. In: LEAO, P. C. de S. (Org.). **Cultivo da videira**. 2ed. Petrolina-PE: Embrapa Semiárido, 2010, p. 1-10.

SILVA, T.G. et al. **Diagnóstico vinícola do sul de Minas Gerais -Caracterização físico-química dos vinhos**. Ciência Agrotécnica, Lavras, v.23, n.3, p. 623 - 637, 1999.

SOARES, J. M.; LEÃO, P. C. de S. (Ed.). **A vitivinicultura no semiárido brasileiro**. Brasília; Petrolina: Embrapa Informação Tecnológica; Embrapa Semiárido, 2009. 756 p.

SOUZA, J. F. de. et al. Evolution of Phenolic Compound Profiles and Antioxidant Activity of Syrah Red and Sparkling Moscatel Wines Stored in Bottles of Different Colors. **Beverages**, v. 4, n. 89, p. 1-13, 2018

SOUZA, J. S. I.de. **Uvas para o Brasil**. 2. ed. rev. aum. Piracicaba: FEALQ, 1996. 791 p.

STEEL, C. C.; BLACKMAN, J. W.; SCHMIDTKE, L. M. Grapevine Bunch Rots: Impacts on Wine Composition, Quality, and Potential Procedures for the Removal of Wine Faults. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 61, n. 22, p. 5189-5206, 2013.

SWIEGERS, J.H.; CHAMBERS, P.J.; PRETORIUS, I.S. Olfaction and taste: Human perception, physiology and genetics. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v.11, n. 2, p.109-113, 2005.

TAT, L. et al. Optimization of wine headspace analysis by solid-phase microextraction capillary gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection. **spectrometric and flame ionization detection**, v. 93, p. 361-369, 2005.

TEDESCO, M. J. **Características de vinhos Chardonnay e Riesling Itália do Rio Grande do Sul**. Relatório de Conclusão de Curso, Tecnólogo em Viticultura e Enologia Bento Gonçalves: Centro Federal de Educação Tecnológica, 2005. 34 p.

TONIETTO, J. **Espumantes de Terroir da Serra Gaúcha**: como proteger produtores e consumidores? Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2005. Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos>>. Acesso em: 15/12/2017.

TONIETTO, J.; CAMARGO, U. A. Vinhos tropicais no Brasil e no mundo. **Bon Vivant**, Flores da Cunha, v. 8, n. 94, p. 15, dez. 2006.

TONIETTO, J.; CARBONNEAU, A. Análise mundial do clima das regiões vitícolas e de sua influência sobre a tipicidade dos vinhos: a posição da viticultura brasileira comparada a 100 regiões em 30 países. In: IX CONGRESSO BRASILEIRO DE VITICULTURA E ENOLOGIA, 7 a 10 de dezembro de 1999, Bento Gonçalves. Anais. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho/Jorge Tonietto e Celito C. Guerra, 1999. ed. p.75-90.

TONIETTO, J. et al. O clima vitícola das regiões produtoras de uvas para vinhos finos do BRASIL. In: TONIETTO, J.; SOTÉS RUIZ, V.; GÓMEZ-MIGUEL, V.D. (Org.). **Clima, zonificación y tipicidad del vino en regiones vitivinícolas iberoamericanas**. 1ed. Madri: Cyted, 2012, v., p. 111-145.

TONIETTO, J.; PEREIRA, G. E. The development of the viticulture for a high quality tropical wine production in the world. In: **International Symposium of the Group of International Experts of Vitivinicultural Systems for Cooperation**, 17., 2011, Asti. Proceedings... Asti: Le Progrès Agricole et Viticole, 2011. p. 25-28.

TONIETTO, J.; PEREIRA, G.E. A concept for the viticulture of tropical wines. In: **Anais do IX International Terroir Congress**, 25-29/06/2012, France, p. 34-37.

TONIETTO, J.; TEIXEIRA, A. H. C. Zonage climatique des périodes viticoles de production dans l'année em zonage tropicale: application de la méthodologie du Système CCM Géovitique. In : **Joint International Conference on Viticultural Zoning, Cape Town**, South Africa. [S.l.: s.n.], 2004, p. 193-201.

UBEDA, et al. Study of the changes in volatile compounds, aroma and sensory attributes during the production process of sparkling wine by traditional method. **Food Research International**. ISSN <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.10.032>.

USSEGLIO-TOMASSET, L. Chimie oenologique. **Tec & Doc**, Paris, 1995, 387 p.

VAN LEEUWEN, C.; FRIANT, F.; CHONE, X.; TREGOAT, O.; KOUNDOURAS, S. e DUBOURDIEU, D. The influences of climate, soil and cultivar on terroir. **American Journal of Enology and Viticulture**, 2004, v.55, n.3, p. 207–217.

VAN LEEUWEN, C.; SEGUIN, G. The concept of terroir in viticulture (Review) **Journal of Wine Research**, 2006, 17, n. 1, p.1-10.

VANNIER, A.; BRUN, O. X. B.; FEINBERG, M. H. **Food Quality and preference**, 10-101, 1999.;

VAUDOUR, E. The quality of grapes and Wine in relation to geography: notions of Terroir at various scales. **Journal of Wine Research**, v. 13, nº 2, p.117-141, 2002.

VERZELETTI, A. **Evolução Aromática e Autofagia/Autólise durante a segunda Fermentação de Espumantes**. Dissertação (Mestrado). Universidade de Caxias do Sul. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, p. 71 2014.

WELKE, J. E.; ZANUS, M.; LAZZAROTTO, M.; ZINI, C. A. Quantitative analysis of headspace volatile compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography and their contribution to the aroma of Chardonnay wine. **Food Research International**, 59, p. 85-99, 2014.

WENDLER, D. F. **Sistema de gestão ambiental aplicado a uma vinícola**: um estudo de caso. 2009. 176 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.;

ZANINI, ; ROCHA, M. D. O Enoturismo no Brasil: um estudo comparativo entre as regiões vinícolas do Vale dos Vinhedos (RS) e do Vale do São Francisco (BA/PE). **Turismo em análise**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 68-88, Abril 2010. ISSN ISSN 1984-4867.;

ZOECKLEIN, B. W. **A Review of Méthod Champenoise Production**. Virginia: Virginia Cooperative Extension, 2002.

ZOECKLEIN, B.W.; FUGELSANG, K.C.; GUMP, B.H.; NURY, F.S. Wine Analysis and Production. The Chapman e Hall Enology Library. **International Thompson Publishing**, 1995.