



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
ALIMENTOS**

**INFLUÊNCIA DA VARIEDADE DE UVA, DO MÉTODO DE
ELABORAÇÃO E ENVELHECIMENTO SOBRE BORRAS NA
COMPOSIÇÃO QUÍMICA E SENSORIAL DE ESPUMANTES**

VINÍCIUS CALIARI

**FLORIANÓPOLIS - SC
2014**

Vinícius Caliari

Influência da Variedade de Uva, do Método de Elaboração e Envelhecimento sobre Borrás na Composição Química e Sensorial de Espumantes

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Doutor em Ciência dos Alimentos.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Marilde T. Bordignon Luiz

Coorientador: Prof. Dr. Jean Pierre Rosier

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Caliari, Vinicius

Influência da Variedade de Uva, do Método de Elaboração e Envelhecimento sobre Borrás na Composição Química e Sensorial de Espumantes/ Vinicius Caliari; orientadora, Marilde T. Bordignon Luiz/ coorientador, Jean Pierre Rosier–Florianópolis, SC; 2014.

191 pg.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos.

Inclui referências

1. Ciência dos Alimentos. 2. espumantes. 3. métodos de elaboração. 4. Clássico. 5. , Charvat. Luiz, Marilde T. Bordignon. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos. III. Título.

Influência da Variedade de Uva, do Método de Elaboração e Envelhecimento sobre Borrás na Composição Química e Sensorial de Espumantes

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Alimentos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Membros da banca

Florianópolis,.....

Aos meus pais pela persistência e incentivo e minha esposa e filhos Barbara, Bernardo e Antônio e que estiveram sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Ao Grande Arquiteto do Universo, fonte fecunda de Luz, de Felicidade e de Virtude pela oportunidade de iniciar esse trabalho e Força, Saúde e Perseverança para finalizá-lo.

À minha família, especialmente aos meus pais Alveni e Flávio pelo meu nascimento, pelos ensinamentos constantes, pelas lições de honestidade e moralidade que sempre foram bastiões em suas vidas.

Aos meus filhos Bernardo e Antônio, minhas obras-primas, que amo mais do que tudo e a Barbara minha amada, eterna companheira, pelo inestimável apoio pelo companheirismo, pela amizade, pela paciência e principalmente por estar sempre ao meu lado.

À minha orientadora Dr^a Marilde T. Bordignon Luiz pelas orientações, pelas correções, pela dedicação e paixão com que realiza seu trabalho e principalmente pelo incentivo em iniciar e me fazer acreditar que poderia terminar esse estudo.

Ao meu co-orientador Dr. Jean Pierre Rosier, além de grande Doutor em Enologia um excelente amigo e companheiro em todas as horas, e que me inseriu no fantástico Mundo dos Vinhos.

A Gilka que sempre nos auxiliou e orientou em todas as ocasiões que necessitamos, à Tia Zair *in memoriam* pela iniciação nas ciências exatas, sei que gostaria desse agradecimento.

A toda minha família minha irmã Adriana, minha sobrinha Leli meu primo Ernesto que sempre torceram por essa defesa.

Ao pessoal do laboratório da UFSC, Vivian, Nayla, Bela, Lúcia, Saionara, Carol, Odinei, Trilicia, Isabel e aos novos que tive pouco contato mas que tenham todos muito sucesso.

A equipe de pesquisa Epagri Estação Experimental de Videira, Edson, Dalbó, Sandra, André, Alexandre, Peterson e Eliane.

Ao pessoal da Cantina que sempre trabalharam juntos comigo Nego (Jefferson), Dalmolin (Gabriel) e Rech (Adelar) que nunca se renegaram ao pesado e constante trabalho de elaboração de espumantes.

Ao pessoal do laboratório da EEV Patrícia, Silvana, Rose, aos administrativos Claudete, Juliana, Laci, Luci e Sérgio, pessoal de campo Ildo e Pirolli e todos operários rurais.

A Epagri pelo programa de pós-graduação e pelo incentivo ao aperfeiçoamento da equipe de pesquisa, a Tânia Bianchini pelo acompanhamento constante e auxílios sempre que necessário.

As estações experimentais e as pessoas que me auxiliaram cedendo matéria prima para elaboração dessa tese, de Campos Novos Alberi, Urussanga Stevan e São Joaquim Bibi

Ao amigo Maurício Grando e todos do Villagio Grando pelas uvas concedidas para elaboração dos espumantes.

A Fondazione Edmund Mach e ao Istituto Agrário San Michelle All'Adige os pesquisadores Marco Stefaninni, Duílio Porro pela amizade e acompanhamento da Itália e Fúlvio Mattivi e Bruno Fedrizzi pelas análises e pela transferência de tecnologia.

A vinícola Santa Augusta e seus colaboradores Pingo, Cássia e Jean pelo auxílio técnico e instrumental e à Agrícola Fraiburgo na figura do Amadeu Mazolla pelo empréstimo das autoclaves e filtros.

Ao relator Giuliano e professores da banca examinadora, pelo gentil aceite do convite para participar desse trabalho com suas valiosas contribuições, o meu muito obrigado pela grande honra e prazer de poder contar com suas presenças, apoio, interesse, colaboração, competência e respeito.

Aos presentes e prestativos coordenadores da Pós-Graduação, ao estimado secretário, Sérgio Souza, e ao querido Sr. Bento, o meu agradecimento especial por toda constante atenção, auxílio, colaboração, apoio e alegria durante todo esse tempo de convívio.

A Unoesc e seus dirigentes Antônio, Ernani e Marcelo pelo auxílio concedido e aos colegas de docência Rodrigo, Urso, Tatu Manuel, Sérgio, Jane, Scartazini entre outros pela parceria, experiência antes e durante esse período.

A Embrapa pela bolsa concedida.

Enfim a todos que de uma forma ou outra me ajudaram a realizar esse trabalho e também aos que não me atrapalharam, meu MUITO OBRIGADO.

'Só pessoas sem imaginação não conseguem encontrar um bom motivo para beber Champagne.'

Oscar Wilde

RESUMO

Dentre as diferentes técnicas de elaboração de vinhos destaca-se a elaboração de espumantes. O mercado brasileiro de vinhos espumantes tem aumentado quantitativamente e qualitativamente, sendo considerado como um dos produtos que melhor representa o potencial vinícola brasileiro. Os objetivos deste estudo foram: caracterizar o perfil volátil de espumantes elaborados pelo método tradicional com variedades clássicas e inovadoras; caracterizar a composição volátil de vinhos espumantes da variedade Moscato Giallo elaborados por três diferentes métodos: Tradicional, Charmat e Asti e avaliar a influência do tempo de envelhecimento sobre borras “*sur lie*” quanto às características químicas e sensoriais de espumantes elaborados com as variedades de uva Goethe, Villenave, Niágara e Chardonnay. Na caracterização do perfil volátil de espumantes elaborados pelo método tradicional foram utilizadas as variedades inovadoras híbridas e *Vitis labrusca* (Niágara, Moscato Embrapa, Villenave, Goethe e Manzoni Bianco) e clássicas as variedades *Vitis vinifera* Chardonnay, Pinot Gris, Riesling Renano, Sauvignon Blanc e Pinot Noir, as amostras ficaram 18 meses sobre as borras e após foi determinado o perfil aromático por CG-FID e CG-MS, os compostos fenólicos foram determinados por CLAE-DAD e a atividade antioxidante por espectrofotometria. Na avaliação da influência dos métodos de elaboração de espumantes na composição volátil foi utilizado a variedade Moscato Giallo, e a elaboração dos espumantes pelos métodos Asti, Clássico e Charmat. A avaliação do tempo de envelhecimento sobre borras foi realizada com 8, 16 e 24 meses em contato com as borras, as variedades Goethe, Villenave, Niágara e Chardonnay foram avaliadas, quanto aos parâmetros enológicos clássicos, atividade antioxidante, polifenóis totais, absorvância a 420 nm, *orto*-difenóis, flavanóis totais e análise sensorial. Na avaliação dos espumantes elaborados com as variedades clássicas e inovadoras, o composto fenólico com maior concentração foi o tirosol, o perfil aromático 25 compostos foram determinados sendo que o acetato de isoamila apresentou altas concentrações em todas as amostras de espumantes, particularmente na amostra de Moscato Embrapa. Também foram observadas elevadas concentrações de monoterpenos como linalool, nas amostras de Riesling Renano e de geraniol nas amostras de Moscato Embrapa. Nas análises estatísticas multivariadas de componentes principais e cluster dos compostos voláteis e das

variedades foi observado separação em dois grupos um com as variedades inovadoras Moscato Embrapa, Niágara e Villenave e outro com as demais variedades. Na avaliação da influência dos métodos de elaboração, os espumantes elaborados pelo método Clássico apresentaram as maiores concentrações de compostos voláteis, e os espumantes elaborados pelo método Asti apresentaram as menores concentrações. A influência do método de elaboração na composição volátil dos espumantes Moscato Giallo foi confirmada pela análise multivariada de componentes principais, a qual demonstrou boa separação entre os espumantes em três grupos distintos conforme método de elaboração utilizado. No estudo de avaliação dos tempos de envelhecimento sobre borras a avaliação sensorial mostrou que os espumantes das variedades Niágara e Goethe apresentaram melhor impressão global com menor tempo sobre borras “*sur lie*” e os espumantes elaborados com as variedades Villenave e Chardonnay apresentaram os melhores resultados de impressão global para as amostras com maior tempo sobre borras.

Palavras chave: espumantes; métodos de elaboração, Clássico, Charmat, Asti, envelhecimento sobre borras, compostos voláteis, análise sensorial descritiva quantitativa.

ABSTRACT

The technique of sparkling wine production is a highlighted procedure among techniques of wine production. The Brazilian market for sparkling wines has increased quanti- and qualitatively, being considered one of the products that best represents the Brazilian winery potential. The objectives of this study were to characterize the volatile profile of sparkling wines produced by the traditional method with classic and innovative varieties; to characterize the volatile composition of sparkling wines obtained from Moscato Giallo variety and prepared by three different methods: Traditional, Charmat and Asti; and to evaluate the influence of aging time on “*sur lie*” lees on chemical and sensorial features of sparkling wines from Goethe, Villenave, Niagara and Chardonnay grape varieties. The volatile profile of sparkling wines produced in traditional method was characterized in innovative hybrid varieties of *Vitis labrusca* (Niagara, Moscato Embrapa, Villenave, Goethe and Manzoni Bianco) and the classic *Vitis vinifera* varieties (Chardonnay, Pinot Gris, Riesling Renano, Sauvignon Blanc and Pinot Noir). Samples were kept on lees during 18 months. The volatile profile, phenolic compounds and antioxidant activity were determined by GC-FID and GC-MS; HPLC-UV-Vis; ABTS, FRAP and DPPH methods, respectively. The influence of Traditional, Charmat and Asti methods on the volatile composition of sparkling wines, was evaluated in Moscato Giallo variety. The same must was used for Traditional, Charmat and Asti methods, and the aromatic profile was determined by CG-FID and GC-MS. To evaluate the effects of aging time on “*sur lie*” lees, classical oenological parameters, antioxidant activity, total polyphenols, absorbance at 420 nm, orto-diphenols, total flavanols and sensorial analysis were evaluated in samples from Goethe, Villenave, Niagara and Chardonnay varieties, kept during 8, 16 and 24 months above lees. In the study of sparkling wines elaborated from classic and innovative varieties, tyrosol was in highest concentration among other phenolic compounds; twenty-five compounds were found to be associated with the aromatic profile and the isoamyl acetate concentrations were high in all samples evaluated, particularly in Moscato Embrapa. High concentrations of monoterpenes such as linalool were also observed in samples of Riesling Renano, and geraniol, in samples of Moscato Embrapa. Principal components and clusters analysis of volatile compounds and varieties showed a clearly separation in two groups, one

with innovative varieties Moscato Embrapa, Niagara and Villenave, and a second group with other varieties. In study of methods of preparation, sparkling wines prepared by traditional method had the highest concentration of volatile compounds, and the sparkling wines produced by Asti method presented the lowest concentration. The influence of method of preparation on the volatile composition of sparkling wines Moscato Giallo was confirmed by multivariate principal component analysis, which showed good separation in three different groups, according to preparation method used. In the study of the times of aging on lees, sensorial analysis showed that the sparkling wines Niagara and Goethe varieties had better overall impression with less time on lees “*sur lie*”. Sparkling wines produced with Chardonnay and Villenave varieties showed the best results in overall impression for samples with greater time on lees .

Keywords: Sparkling wines, methods of elaboration, Classical, Charmat and Asti; time aging over lees “*sur lie*”, aromatic compounds; sensorial analysis descriptive quantitative

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1	Uvas utilizadas na elaboração de espumantes, a) Chardonnay; b) Pinot Noir; c) Pinot Grigio, d) Moscato Giallo, e) Prosecco, f) Riesling Renano, g) Manzioni Bianco, h) Moscato Embrapa, i) Villenave, j) Niagara, k) Goethe, l) Lorena.....	36
Figura 2	Ácidos Orgânicos provenientes da uva.....	46
Figura 3	Nucleação de bolhas em microcavidades de cristais de bitartarato em espumantes.....	49
Figura 4	Estruturas químicas de ácidos hidroxibenzóicos, hidroxicinâmicos e hidrocinnamoiltartáricos presentes na uva e no vinho.....	51
Figura 5	Compostos fenólicos voláteis e derivados.....	52
Figura 6	Estrutura química do <i>trans</i> -resveratrol.....	53
Figura 7	Estrutura genérica das moléculas dos flavonoides...	54
Figura 8	Cátion flavílium e estrutura geral de antocianinas agliconas encontradas na uva e no vinho.....	55
Figura 9	Estrutura do flavan-3-ol, flavan-3,4-diol, catequina e epicatequina.....	56
Figura 10	Estruturas das principais metóxi-pirazinas presentes na uva e no vinho.....	61
Figura 11	Estruturas principais monoterpenos encontrados na uva e no vinho e seus descritores aromáticos.....	62

CAPÍTULO 2

Figure 1.	Principal Components Analysis (PCA) based on the results for volatile compounds in Brazilian sparkling wines.....	98
Figure 2	Dendrogram of cluster analysis based on the results for volatile compounds present in Brazilian sparkling wines.....	99

CAPÍTULO 3

Figura 1	Análise de componentes principais (ACP) reazalida com os resultados decompostos voláteis de espumantes Moscato Giallo elaborados pelos métodos Tradicional (Trad), Charmat (Char) e Asti (Asti). Ia, Acetato de isoamila; Eh, Hexanoato de etila; Eo, Octanoato de etila; Ed, Decanoato de etila; Pa, 2-fenil-etil-acetato; Li, Linalol; LOx. A, Óxido de linalol A (trans-furanóide); LOx. B, Óxido de linalol B (cis-furanóide); LOx. C, Óxido de linalol C (cis-piranóide); LOx. D, Óxido de linalol D (trans-piranóide); Ho, Hotrienol; Te, α -terpineol; Ci, Citronelol; Ne, Nerol; Gr, Geraniol; Ba, Álcool Benzílico; Pe, 2-fenil-etanol; He, 1-Hexanol; Tr, trans-3-hexenol; Ce, cis-3-hexenol; Ha, Ácido hexanóico; Oa, Ácido octanóico; Da, Ácido decanóico; Mn, Metionol.....	120
-----------------	---	-----

CAPÍTULO 4

Figura 1	Atividade antioxidante <i>in vitro</i> (DPPH e ABTS) para as amostras de vinhos espumantes.....	136
Figura 2	Gráficos Radar análises sensoriais das amostras de espumantes elaborados com variedades, Vollevave, Chardonnay, Goethe e Niágara, em diferentes tempos (8,16 e 24 meses) sobre borras “sur lie”	138

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1.	Compostos orgânicos encontrados nos vinhos, classe de compostos, estrutura geral, grupo funcional e exemplos.....	37
Tabela 2.	Concentração de álcoois superiores em espumantes, <i>Cavas</i> e <i>Champagnes</i>	42
Tabela 3.	Ésteres, numeração CAS-RN, aromas característicos relatados e variação da concentração em espumantes.....	45
Tabela 4.	Classificação dos espumantes segundo a concentração de açúcares.....	66
Tabela 5.	Etapas de elaboração de vinhos espumantes utilizando o método Tradicional.....	68
Tabela 6.	Etapas de elaboração de vinhos espumantes pelo método Charmat.....	73
Tabela 7	Etapas de elaboração de vinhos espumantes pelo método Asti.....	74

CAPÍTULO 2

Table 1	Chemical composition of Brazilian sparkling wines producedo from classical and innovative grape varieties.....	88
Table 2	Volatile compounds ($\mu\text{g} \times \text{L}^{-1}$) of Brazilian sparkling wines manufactured with diferente grape varieties (classical and innovative varieties)	95

CAPÍTULO 3

Tabela 1.	Parâmetros enológicos de amostras de espumantes elaborados pelos métodos Tradicional, Charmat e Asti.....	110
------------------	---	-----

Tabela 2	Compostos voláteis ($\mu\text{g L}^{-1}$) e respectivos descritores aromáticos e limiares de percepção olfativa (OT) dos espumantes Moscato Giallo elaborados pelos métodos Tradicional, Charmat e Asti.....	117
-----------------	--	-----

CAPÍTULO 4

Tabela 1	Parâmetros enológicos clássicos dos mostos utilizados para os vinhos base.....	131
Tabela 2	Parâmetros enológicos clássicos dos vinhos base utilizados para elaboração dos espumantes.....	132
Tabela 3	Parâmetros enológicos clássicos, polifenóis totais, orto-difenóis, flavanóis totais, absorvância 420, em amostras de espumantes com 8, 16 e 24 meses de envelhecimento sobre borras “sur lie”.....	133

LISTA DE SIGLAS

μL =micro Litro

$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ = micro Siemens por centímetro

AA=Atividade antioxidante

Atm=atmosfera

CG-MS =Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa

CLAE= Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CO_2 =Dióxido de Carbono

CT= Condutividade elétrica

DAD= Detector de Arranjo de Diodos

DI=Diâmetro Interno

DPPH= 2,2-difenil-1-picrilhidrazila

EEV= Estação Experimental de Videira

EPAGRI= Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina

FFAP= *Free fatty acids*

g L^{-1} = Grama por Litro

g hL^{-1} = grama por hectolitro

HPLC=*High Performance Liquid Chromatography*

IC=Índice de cor

LSA =Levedura seca ativa selecionada

$\text{m}\cdot\text{Eq}\cdot\text{L}^{-1}$ = Miliequivalente por Litro

mg L^{-1} = miligrama por Litro

mg= Miligrama

min =Minutos

μg = Micrograma

mL = Mililitro

mMol= Milimoles

mol L^{-1} = Moles por Litro

NaOH= Hidróxido de Sódio

nm= Nanômetros

$^{\circ}\text{C}$ = Graus Celsius

PE= Pernambuco

pH= potencial hidrogeniônico

PT=Polifenóis totais

RS=Rio Grande do Sul

SO_2 =Dióxido de Enxofre

SPE= Extração em Fase Sólida

TC=Tonalidade de cor

TEAC= Capacidade Antioxidante Equivalente ao Trolox
Trolox= 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico
UFSC= Universidade Federal de Santa Catarina
UV-VIS= Ultravioleta – Visível
V. = *Vitis*
EE = Estação Experimental

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	27
CAPÍTULO 1	31
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	
1. Uvas.....	33
2.Composição química do vinho.....	37
2.1 Álcoois.....	39
2.2 Ésteres.....	43
2.3 Ácidos orgânicos.....	46
2.4 Compostos fenólicos.....	49
2.5 Açúcares.....	57
2.6 Perfil volátil – Aromas.....	58
2.6.1 Aromas varietais.....	59
2.6.2 Aromas pré-fermentativos.....	63
2.6.3 Aromas fermentativos.....	63
2.6.4 Aromas pós-fermentativos.....	64
3. Espumante.....	65
3.1 Métodos de elaboração de espumantes.....	65
3.1.1 Método Clássico, Tradicional ou <i>Champenoise</i>	66
3.1.2 Método Charmat.....	71
3.1.3 Método Asti ou Moscatel Espumante.....	73
4.Análise Sensorial.....	75
CAPÍTULO 2	
Aromatic profile of Brazilian sparkling wines produced with classical and innovative grape varieties.....	79
Abstract.....	80
Introduction.....	81
Material and methods.....	82
Winemaking procedure.....	83
Chemical analysis.....	83
Oenological analysis of sparkling wines.....	83
Antioxidant activity.....	84
Phenolic compounds and organic acid analysis.....	84
Volatile compound extraction and determination.....	85
Odor activity value.....	86
Statistical analysis.....	86
Results and discussion.....	86

Oenological analysis of sparkling wines.....	86
Phenolic compounds and antioxidant activity.....	87
Volatile compounds.....	91
Conclusions.....	99

CAPÍTULO 3

Influência do método de elaboração Tradicional, Charmat e Asti na composição volátil de espumantes Moscato Giallo.....	101
Resumo.....	102
Introdução.....	103
Material e métodos.....	104
2.1 Reagentes.....	104
2.2 Amostras.....	105
2.2.1 Mosto de uva.....	105
2.2.2 Vinho base.....	105
2.2.3 Elaboração dos espumantes.....	105
2.3 Parâmetros enológicos	106
Análises Espectrofotométricas.....	106
2.5 Análises dos ácidos orgânicos.....	107
2.6 Composição volátil, extração e determinação.....	107
2.7 OAV (valor de atividade do odor).....	108
2.8 Análise Estatística.....	108
3 Resultados e Discussão.....	109
3.1 Parâmetros enológicos.....	109
3.2 Composição volátil.....	112
4 Conclusão.....	121
Agradecimentos.....	121

CAPÍTULO 4

Avaliação da influência do tempo de envelhecimento com a borra nas características de espumantes elaborados pelo método tradicional.....	123
Resumo.....	124
1. Introdução.....	125
Material e métodos.....	127
2.1 Reagentes.....	127
2.2 Amostras.....	127
2.2.1 Mosto de uva.....	127
2.2.2 Vinho base.....	127
2.2.3 Elaboração dos espumantes.....	127

2.3 Parâmetros enológicos	128
2.4 Análises Espectrofotométricas.....	128
2.5 Análise sensorial.....	129
2.6 Análise estatística.....	130
3. Resultados e Discussão.....	130
3.1 Parâmetros enológicos clássicos.....	130
3.2 Atividade antioxidante, polifenóis totais e A_{420}	134
3.2 Análise sensorial.....	137
4. Conclusão.....	139
Agradecimentos.....	139
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143
APÊNDICE.....	165
APÊNDICE A: Ficha de Avaliação sensorial de Espumantes para análise descritiva quantitativa.....	167
APÊNDICE B: Artigo de Revisão: Vinhos espumantes: métodos de elaboração.....	169
APÊNDICE C: Análises de Mostos e Vinhos.....	189

1. INTRODUÇÃO

A vitivinicultura brasileira é uma atividade com relevante importância socioeconômica nas principais regiões produtoras do país, sendo que a produção de uvas ocupa uma área de aproximadamente 77 mil hectares. A produção nacional desenvolveu-se inicialmente com vinhos de mesa a partir de variedades americanas e híbridas. Na década de 70 iniciaram investimentos no cultivo de uvas viníferas e elaboração de vinhos provenientes destas uvas. Na última década, observou-se um crescimento dos investimentos na elaboração de espumantes com qualidade reconhecida nacional e internacionalmente (OIV, 2012; MELLO, 2012).

O espumante é obtido através da incorporação de gás carbônico no vinho base por uma fermentação. Apresenta características sensoriais únicas advindas do processo de elaboração que inicia com a obtenção do vinho base, que pode ser proveniente de uvas brancas (*blanc de blancs*) ou uvas brancas e tintas (*blanc de noirs*). O vinho base branco é obtido, em geral, sem o contato do mosto com a casca das uvas, porém, em *blanc de noirs* poderão ser brancos, roses ou tintos dependendo do tempo de maceração em contato com a casca das uvas (HIDALGO et al., 2004). Após, os vinhos base são submetidos a uma segunda fermentação em autoclaves (método Charmat) ou na garrafa (método Tradicional). Ainda, os espumantes podem ser varietais (uma única uva) ou *assemblage coupage* (duas ou mais uvas e safras) (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006). A segunda fermentação, pelo método tradicional, geralmente é acompanhada pelo envelhecimento em contato com as borras das leveduras “*sur lie*”.

O envelhecimento dos espumantes sobre borras, utilizado no método Tradicional, promove a complexidade do perfil volátil devido a reações autolíticas e enzimáticas decorrentes da autólise das leveduras na segunda fermentação. O tempo de contato com a borra das leveduras é um dos mais importantes fatores que afetam a qualidade sensorial de espumantes (BOSCH-FUSTÉ et al., 2007).

A elaboração de vinhos espumantes, em especial utilizando o método tradicional, é um processo longo com várias etapas, a maioria

delas requer longo tempo e mão de obra especializada e cara. Consequentemente, os vinhos espumantes apresentam alto valor agregado, dessa forma os produtores estão constantemente buscando melhorias nos produtos e inovações, pois os consumidores demandam cada vez mais por qualidade (WELKE et al. 2014)

Por se tratar de um produto em expansão, torna-se visível o crescimento do setor referente aos espumantes brasileiros, apreciados internacionalmente e elogiados dentre os melhores do mundo, isso devido às condições edafoclimáticas brasileiras que propiciam uvas com acidez pronunciada e características aromáticas diferenciadas que, aliadas as técnicas enológicas adequadas, resultam em excelentes produtos. Assim na elaboração de espumantes, existe uma identidade brasileira, espumantes são elaborados também com variedades inovadoras como a Niágara e Moscato Embrapa. Desta forma, os resultados desta pesquisa, em especial as características aromáticas e sensoriais destes espumantes, são relevantes para o setor enológico brasileiro, gerando subsídios para o setor como também divulgando os resultados no meio acadêmico.

Os objetivos deste estudo foram: caracterizar o perfil volátil de espumantes elaborados pelo método Tradicional com variedades clássicas e inovadoras; caracterizar a composição volátil de vinhos espumantes da variedade Moscato Giallo elaborados por três diferentes métodos: Tradicional, Charmat e Asti e avaliar a influência do tempo de envelhecimento sobre borras “*sur lie*” quanto às características químicas e sensoriais de espumantes elaborados com as variedades de uva Goethe, Villenave, Niágara e Chardonnay.

Essa Tese é apresentada na forma de capítulos sendo o Capítulo 1 uma breve revisão bibliográfica sobre as uvas utilizadas no Brasil para elaboração de espumantes, a composição química compreendendo os álcoois, os ésteres e demais classes de compostos químicos que influenciam na qualidade de vinhos, os principais métodos de elaboração, o Asti, o Tradicional “*Champenoise*” e o Charmat e a análise sensorial de espumantes. Os demais capítulos foram elaborados no formato de artigos científicos.

O Capítulo 2 apresenta a avaliação de perfil aromático de amostras de espumantes elaborados pelo método Tradicional com 10 variedades, sendo 5 variedades clássicas na elaboração de espumantes, Chardonnay, Pinot Noir, Pinot Gris, Sauvignon Blanc e Riesling Renano e 5 variedades inovadoras, utilizadas no Brasil, Niágara, Villenave, Goethe, Moscato Embrapa e Manzoni Bianco.

O Capítulo 3 apresenta um estudo sobre a influência dos métodos de elaboração de espumantes, Tradicional, Charmat e Asti, na composição volátil do vinho espumante Moscato Giallo.

O Capítulo 4 aborda a influência do tempo de envelhecimento, 8, 16 e 24 meses, sobre borras de espumantes elaborados pelo método Tradicional com as variedades Chardonnay, Niágara, Goethe e Villenave, quanto a atividade antioxidante, a concentração de polifenóis totais e principalmente as modificações nos atributos sensoriais propiciados por essa prática.

CAPÍTULO 1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

UVAS

As principais variedades de uvas utilizadas para elaboração de espumantes no mundo são as viníferas: Chardonnay, Pinot Noir, Pinot Grigio, Riesling Renano, Prosecco e Moscato Giallo. No Brasil além destas variedades *Vitis vinifera* (*V. vinifera* L.) utilizam-se também algumas variedades híbridas e americanas como: Moscato Embrapa, Lorena, Niágara e Goethe, sendo que cada variedade apresenta características intrínsecas de aroma e sabor.

A variedade Chardonnay originária da Borgonha, França é a variedade francesa branca mais cultivada no mundo, apresenta película branca e aromas como maçã, pêssego e mamão (JACKSON, 2008), (Figura 1). Esta variedade é utilizada na produção de vinho branco varietal fino, frutado de médio envelhecimento ou espumante, de características notáveis (GIOVANNINI; MANFROI, 2009).

A Pinot Noir é a uva tinta mais famosa da Borgonha e pode ser considerada umas das mais sensíveis às adversidades do ambiente, tem vários clones, sendo que os de baixa produtividade produzem vinhos com aromas mais complexos, enquanto que os clones de maior produtividade são utilizados na elaboração de espumantes e vinhos rosé (JACKSON, 2008), apresenta película tinta e sabor neutro (Figura 1), apesar do alto potencial de produção de açúcar, é bastante utilizada na vinificação de vinho branco visando a elaboração de espumantes (GIOVANNINI; MANFROI, 2009).

A variedade Pinot Gris é uma mutação da Pinot Noir com bagas de coloração acinzentada, semelhante àquela em características, é muito difundida na Europa nas regiões de clima mais frio para elaboração de vinhos secos, botritizados e espumantes, o vinho tranquilo apresenta em geral aroma de maracujá (JACKSON, 2008). No Brasil a variedade é utilizada principalmente em vinificações em branco, produzindo vinho de bons aromas (GIOVANNINI; MANFROI, 2009).

A uva da variedade Moscato Giallo é tradicional da região do Trento na Itália, particularmente difundida na região que circunda o Castelo de Beseno, pertence ao grupo de variedades com aroma moscato. Na Itália é utilizada para elaboração de vinhos tranquilos, licorosos e espumantes (CHEMOLLI et al. 2011). No Brasil, atinge boa maturação e produz um vinho branco de cor amarelo palha com agradável aroma e sabor de moscato (GIOVANNINI; MANFROI, 2009).

A variedade Prosecco provem do norte da Itália onde é empregada na produção de espumantes pelo método Charmat, é uma casta de uva branca da família da *Vitis vinifera L.*, originária da região do Veneto, Itália. Seu nome também identifica o vinho branco espumante em cuja produção é empregada (GIOVANNINI; MANFROI, 2009).

A Riesling Renano descendente das videiras selvagens do Vale do Rio Reno, é sem dúvida a variedade alemã mais plantada na Alemanha e das alemãs, mais difundida no mundo, as maiores áreas, fora da Alemanha, encontram-se na Califórnia e na Austrália, apresenta aroma de rosas forte e inimitável (JACKSON,2008). Produz vinho branco com possibilidade de envelhecimento, no Brasil a uva é muito sujeita à podridão (GIOVANNINI; MANFROI, 2009).

A variedade Manzoni Bianco, cruzamento obtido no Instituto de Conegliano em 1934 das variedades Riesling Renano e Pinot Bianco, apresenta elevada concentração de açúcares e boa acidez apresentando vinhos com boa estrutura, coloração amarelo palha e aroma fino e delicado (CHEMOLLI et al. 2011).

A uva Moscato Embrapa é uma variedade híbrida, lançada em 1997, originária do cruzamento entre Couderc 13 x July Muscat, realizado em 1983. É uma variedade de uvas brancas, sabor moscatel, muito produtiva e que apresenta boa resistência às doenças. Apresenta ciclo relativamente tardio e normalmente atinge teor de açúcar superior a 18 °Brix, com acidez moderada. É indicada para a elaboração de vinho branco aromático de mesa. Está em difusão na região da Serra Gaúcha mas também apresenta bom comportamento nas regiões de Sarandi e de Jaguari, no Rio Grande do Sul. Pode ser uma alternativa para outras regiões do Sul do Brasil (CAMARGO, 2003).

A variedade Villenave, seleção 9216 proveniente de Bordeaux na França, é um cruzamento entre 7489 e Riesling Renano. Esta uva apresenta coloração amarelo clara, aroma floral intenso e bom equilíbrio de acidez e estrutura, grande potencial para elaboração de vinhos brancos aromáticos e espumantes (SCHUCK et al., 1999).

A variedade Niagara Branca é uma variedade de *Vitis labrusca* (*V. labrusca*), muito rústica e resistente às principais doenças. Destacam-se, atualmente, como produtores de Niágara Branca o Rio Grande do Sul, Santa Catarina e o Sul de Minas Gerais. É utilizada principalmente como fonte de matéria-prima para a elaboração de vinho, muito típico por suas características de aroma e sabor, amplamente aceito pelo consumidor brasileiro. Apresenta alguma dificuldade de adaptação em climas quentes, exigindo abundantes adubações orgânicas

e irrigação para atingir vigor adequado em regiões tropicais (MAIA; CAMARGO, 2005).

A Goethe é uma variedade americana originária de Delaware, conhecida também como híbrido Roger's1, regionalmente muito apreciada é também conhecida como Mendoza e Uva Rosa (POMMER; TERRA; PIRES, 2003). Produz mosto aromático, e quando vinificada em branco produz vinho bastante aromático, também é utilizada na elaboração de espumantes. Goethe é uma variedade híbrida (87.5 % de genes de *V. vinífera* L. e 12.5 % de *V. labrusca*) exclusivamente cultivada na região de Urussanga, no sul de Santa Catarina (FERREIRA-LIMA, BURIN, ; BORDIGNON-LUIZ, 2013).

A variedade de uva branca BRS Lorena foi lançada pela Embrapa Uva e Vinho em 2001, recomendada especialmente para a elaboração de vinho espumante do tipo Asti, e também como opção para a elaboração de vinhos tranquilos aromáticos (CAMARGO; ZANUZ, 1997). É uma variedade que apresenta alta produtividade, mosto rico em açúcar e acidez relativamente alta, proporcionando espumantes e vinhos tranquilos bem equilibrados em sabor. Originária do cruzamento Malvasia Bianca x Seyval, herdou desta última as características de resistência às doenças fúngicas, em especial ao míldio e às podridões do cacho (MAIA; CAMARGO, 2005).

Figura 1. Uvas utilizadas na elaboração de espumantes, a) Chardonnay; b) Pinot Noir; c) Pinot Grigio, d) Moscato Giallo, e) Prosecco, f) Riesling Renano, g) Manzoni Bianco, h) Moscato Embrapa, i)Villenave, j) Niagara, k) Goethe, l) Lorena .



Fonte: Acervo do autor.

2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO VINHO

O vinho apresenta estrutura dinâmica variável. Sua composição não depende somente das variedades de uvas utilizadas como matéria-prima, mas também dos fatores agrícolas (clima, solo, maturação), do processo utilizado na sua elaboração, da idade e da safra (AQUARONE et al., 2001; CHEYNIER, 2006).

É considerado umas das matrizes mais complexas existentes sendo que mais de 700 compostos aromáticos já foram isolados e identificados e acima de 160 ésteres diferentes foram distinguidos e a maior parte desses compostos encontram-se em concentrações de 10^{-4} a 10^{-9} g L⁻¹ e nessas concentrações encontram-se a maioria abaixo do limiar de detecção do olfato humano (JACKSON, 2008), existe uma enorme gama de compostos encontrados no vinho cujos principais grupos funcionais encontram-se representados nas Tabela 1.

Tabela 1. Compostos orgânicos encontrados nos vinhos, classe de compostos, estrutura geral, grupo funcional e exemplos.

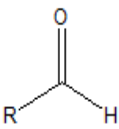
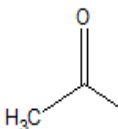
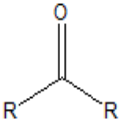
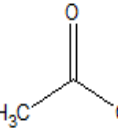
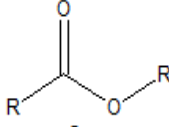
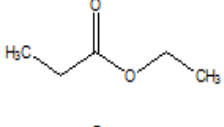
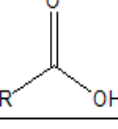
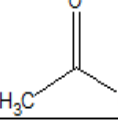
Classe do composto	Estrutura geral	Grupo funcional	Exemplo
Alcool	R-OH	H ₃ C-OH	Etanol
Aldeídos			Etanal
Cetonas			Acetona
Esteres			Acetato de etila
Acidos Carboxílicos			Acido acético

Tabela 1 (Continuada)

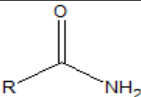
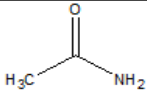
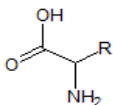
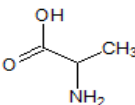
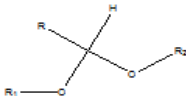
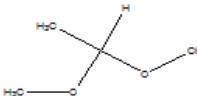
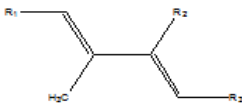
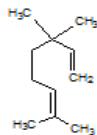
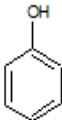
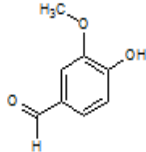
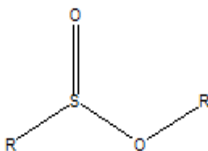
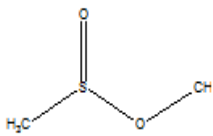
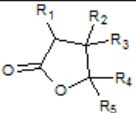
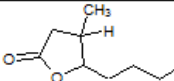

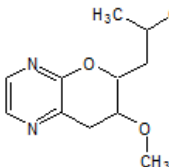

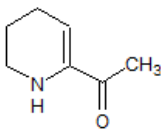
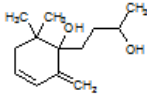
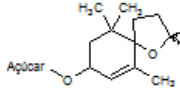

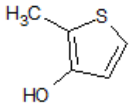

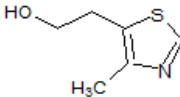
Classe do composto	Estrutura geral	Grupo funcional	Exemplo
Amidas			Acetamida
Aminas	$R-NH_2$	H_3C-NH_2	Metilamina
Aminoácidos			Alanina
Acetais			Acetal
Terpenos			Linalol
Tióis	$R-SH$	H_3C-CH_2-SH	Etanotiol
Fenóis			Vanilina
Tioésteres			Metil tioacetato

Tabela 1 (Continuada)

Classe do composto	Estrutura geral	Grupo funcional	Exemplo
Lactonas			3 metil- γ -lactona
Pirazinas			2-Metoxi-3-isobutil pirazina
Piridinas			2-acetil-tetrahidropiridina
C ₁₃ Norisoprenoides			Vitispirano
Tiolanas			2Metil-tiolana-3-ol
Tiazóis			

Fonte: JACKSON, 2008.

2.1. Álcoois

Álcoois são compostos orgânicos que contêm um ou mais grupos hidroxila (-OH) ligados a átomos de carbono, os álcoois simples contem somente um grupo hidroxila, enquanto os dióis e o polióis contêm dois ou mais grupos hidroxilas respectivamente, os fenóis são constituídos por grupos hidroxila ligados a anéis de seis membros de carbonos

(CLARKE; BAKKER, 2004), apresentam comportamento diferenciado e serão tratados em outro item da revisão bibliográfica.

O teor alcoólico de um vinho influencia na sua estabilidade, 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 (ZOECKLEIN et al., 1995), sendo que é o composto mais abundante depois da água, possui concentração entre 10 e 15%. Os demais álcoois representam 0,5% do total. O álcool é proveniente principalmente da transformação do açúcar natural da uva pela fermentação do mosto. Contudo também pode ser formado pelas células da uva em pequenas concentrações, principalmente em condições anaeróbicas, como no caso de maceração carbônica (RIBEREAU-GAYON et al.2006b).

O etanol apresenta papel importante na estabilidade, envelhecimento e propriedades sensoriais do vinho. Durante a fermentação alcoólica o aumento da concentração de álcool limita o crescimento da maioria dos microrganismos, permitindo a predominância da *Sacharomycescerevisiae*. 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).

O etanol tem múltiplos efeitos sobre o sabor e as sensações gustativas, acrescenta a sensação de doçura pelo seu próprio sabor adocicado, modifica a percepção de acidez tornando os ácidos mais equilibrados. Em altas concentrações, propicia a sensação de queimação e colabora também para o corpo do vinho, aumenta a sensação de amargor e diminui a adstringência dos taninos (JACKSON, 2008), reage com ácidos orgânicos na produção de ésteres e lentamente com aldeídos na produção de acetais (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). A fragrância suave do etanol é observada olfativamente, no entanto os mais significativos aromaticamente são os álcoois superiores com cadeias de três (3) a seis (6) átomos de carbono (JACKSON, 2002).

Outro álcool simples sempre presente nos vinhos, em pequenas concentrações é o metanol que não apresenta nenhum impacto organoléptico. É formado pela hidrólise enzimática dos grupos metoxila das pectinas durante o processo fermentativo. Como as uvas apresentam baixa concentração de pectinas, o vinho é a bebida fermentada com a menor quantidade de metanol (RIBEREAU-GAYON et al.2006b). O metanol é lentamente metabolizado pelo organismo humano, produzindo formaldeído e ácido fórmico que são extremamente tóxicos em grandes concentrações e, devido a isso, em muitos países a

concentração de metanol no vinho é controlada (CARVALLO et al. 2011), no Brasil a concentração máxima permitida em vinhos é de 350 mg L⁻¹ por 100 mL de álcool anidro (BRASIL, 2004).

Álcoois com mais de dois átomos de carbono em geral são denominados álcoois superiores ou álcoois fúseis. Em geral estão presentes em uvas saudáveis mas raramente em quantidades significativas, diversos deles são produzidos durante a fermentação alcoólica e tem uma concentração estimada no vinho entre 150 e 550 mg L⁻¹ (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b; JACKSON, 2008).

Os álcoois superiores são os compostos voláteis mais abundantemente estudados (GIL et al., 2006). Eles pertencem à série de álcoois com peso molecular mais elevado, produzidos anabolicamente a partir da glicose e catabolicamente a partir de aminoácidos pela reação de Ehrlich. A produção de álcoois superiores é influenciada pelas leveduras e por características físico-químicas do vinho, como pH, teor, concentração e fontes de nitrogênio e açúcares, temperatura, quantidade de oxigênio durante a fermentação e tecnologia de vinificação (DIAZ et al., 2003; JACKSON, 2008). Baixos teores destes álcoois são requeridos para a qualidade dos vinhos, enquanto níveis mais elevados mascaram os demais aromas (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b). Quantitativamente, os álcoois superiores mais importantes são o 1-propanol, o 2-metil-1-propanol (álcool isobutírico), o 2-metil-1-butanol e o 3-metil-1-butanol (álcoois isoamílicos) (JACKSON, 2008).

A maioria dos álcoois superiores de cadeia aberta tem forte odor pungente. Em baixas concentrações, eles acrescentam notas de complexidade ao aroma. Em níveis mais elevados, eles dominam a fragrância, alguns álcoois como os hexanóis e hexenóis apresentam características herbáceas nos vinhos indicando uvas não completamente maduras (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

Os álcoois são produzidos nos espumantes tanto na primeira como na segunda fermentação, gerando aromas secundários (BOSCH-FUSTÉ et al., 2007) sendo que os álcoois superiores mais comumente encontrados em espumantes e sua variação de concentração encontram-se na Tabela 2.

Outra classe de álcoois são os polióis que apresentam mais de uma hidroxila ligada a átomos de carbono. Pela presença de maior número de hidroxilas, há um considerável aumento no ponto de ebulição desses compostos, as maiores concentrações são de glicerol (propanotriol) que depois da água e do etanol é o composto que apresenta em maior concentração nos vinhos, é formado no início da fermentação pelas leveduras e atribui um caráter de suavidade na percepção gustativa.

Como outros exemplos de polióis podemos citar o 2,3 butanodiol, o eritritol, manitol, arabitól, sorbitol e inositol que não apresentam papel significativo sensorialmente nos vinhos (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

Tabela 2. Concentração de álcoois superiores em espumantes, *Cavas* e *Champagnes*.

Álcool	Varição de concentração (mg L ⁻¹)
1-Propanol	13,30 – 27,0 ^a 0,24– 0,48 ^c
Butanol	17,40 – 46,60 ^a 20,69 ^b 8,50-16,10 ^c 10,32– 14,58 ^e
2-metil-1-Butanol	20,07 – 41,26 ^a 12,05–19,62 ^e
3-metil-1-Butanol	113,87 – 201,26 ^a 150,95 ^b 40,05–50,88 ^e
1-Hexanol	0,59 – 1,40 ^a 0,22-0,60 ^c 0,24-0,47 ^d 0,42–0,65 ^e
Cis-3-Hexen-1-ol	0,29 – 0,41 ^a 0,20-21,33 ^b 0,19–0,30 ^e
Fenil-etanol	0,38-15,7 ^c 0,67-13,5 ^d 10,03–22,64 ^e

Fonte: a) POZO-BAYÓN et al. 2010; b) CAMPO; CACHO; FERREIRA, 2008; c) RIU-AUMATELL et al. 2006; d) COELHO et al. 2009; e) BORDIGA et al. 2013.

2.2. Ésteres

Os ésteres são compostos que ocorrem em uma grande variedade de alimentos. Em bebidas fermentadas como a cerveja e o vinho, apresentam-se frequentemente em níveis de traço e geralmente não excedem concentrações de 100 mg L^{-1} . Água, etanol, álcoois superiores e os ésteres são os compostos em maior concentração nos vinhos (ETIÉVANT, 1991). Os ésteres do vinho são derivados do processo fermentativo e apresentam um importante papel na composição sensorial de vinhos brancos, espumantes e tintos jovens, pois são as primeiras fontes de aromas frutados (GURBUZ; ROUSEFF; ROUSEFF, 2006; UGLIANO; HENSCHKE, 2009).

A presença de diferentes ésteres, mesmo em baixas concentrações são perceptíveis devido ao efeito sinérgico que aumenta o impacto olfativo (SUMBY et al., 2010). Em estudos recentes, baixas concentrações de misturas de ésteres ($3\text{-}500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) em soluções de vinho sintético foram facilmente detectadas pelos avaliadores (PINEAU, 2008; 2009; ANTALICK; PERELLO; REVEL, 2010).

Na uva encontram-se poucos ésteres e seu principal representante é o antranilato de metila, responsável pelo aroma descrito como *Foxy* (raposa) característico das variedades de *V. labrusca* e que também está presente em vinhos e sucos (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b). Em vinhos os ésteres podem ser classificados em dois grupos, aqueles formados enzimaticamente e os formados durante o processo de envelhecimento pela esterificação química entre álcool e ácido em baixo pH (SUMBY et al., 2010).

Os ésteres são formados pela reação de um álcool e um ácido orgânico e consequente eliminação de uma molécula de água, é uma reação reversível, devido ao balanço de massas do sistema no qual os ésteres encontram-se também em hidrólise devido ao pH do meio. Como existe um grande número de álcoois e ácidos ocorre a formação de um grande número de ésteres (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

A concentração de ésteres é resultado do balanço da esterificação/hidrólise, sendo que grandes concentrações alcoólicas favorecem o processo de esterificação de ésteres etílicos como acetato de etila, hexanoato de etila e octanoato de etila (BORDIGA et al. 2013). Os ésteres etílicos apresentam grande influência no aroma dos vinhos (GOMEZ-MIGUEZ et al., 2007), sendo o acetato de etila o éster mais comum devido à fácil formação a partir do etanol e do ácido acético, ambos presentes em grandes concentrações devido a maior reatividade dos álcoois. O acetato de etila em baixas concentrações ($<100 \text{ mg L}^{-1}$)

apresenta aroma frutado desejável e característico dos vinhos, contudo em grandes concentrações demonstra um aroma indesejável de verniz (solvente). Em espumantes, devido ao tempo de envelhecimento, os ésteres são formados preferencialmente por via enzimática, e os principais encontrados nos espumantes encontram-se na Tabela 3, com seus aromas característicos e concentrações.

Tabela3. Ésteres, numeração CAS-RN, aromas característicos relatados e variação da concentração em espumantes.

Composto	*CAS-RN	Aroma característico relatado ^{e,h}	Varição da concentração em espumantes (mg L ⁻¹)
Acetato de etila	141-78-6	Frutado abacaxi (<100mg L ⁻¹), solvente, balsâmico	31,68 – 69,50 ^a 5,00-63,00 ^b 0,45-0,61
Isovaleriano de etila	97-64-3	Abacaxi, Frutas Doces	Traços-0,07 ^b n.d., – 0,58 ^c 0,46 ^d
Hexanoato de etila	123-66-0	Maçã morango verde,	0,27-1,56 ^a 0,15-1,64 ^b 0,04-2,65 ^c 0,67 ^d 0,28-0,78 ^g
Octanoato de etila	106-32-1	Doce, fruta madura	0,08-2,76 ^a 0,14-2,61 ^b 0,80-2,29 ^c 0,67 ^d 0,24-0,58 ^g
Decanoato de etila	110-38-3	Oleoso, Floral	0,02-1,15 ^a 0,01-0,70 ^b 0,02-0,20 ^g
Butanoato de etila	105-54-5	Floral, frutado	0,02-0,20 ^a 0,07-0,53 ^b
Acetato de hexila	142-92-7	Herbáceo, uva verde,	n.d.,-0,11 ^a Traços-3,90 ^b 0,30- 6,84 ^c
Acetato de isoamila	132-2-2	Banana	0,08-1,55 ^a 0,03-5,52 ^b 2,79-5,87 ^c 0,34 ^d 0,36-6,10 ^g

Fonte: a) POZO-BAYÓN et al. 2010; b) SUMBY et al. 2010; c) RIU-AUMATELL et al. 2006; d) CAMPO; CACHO; FERREIRA, 2008; e) AZNAR; ARROYO 2007; CLARKE; BAKKER 2004; GOMEZ-MIGUEL et al. 2007; f) GURBUZ et al. 2006; g) BORDIGA, et al. 2013.n.d. não detectado.

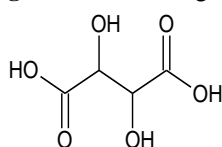
*CAS-RN Número de identificação internacional de compostos químicos.

2.3. Ácidos Orgânicos

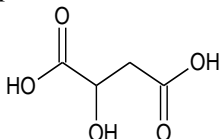
Os ácidos orgânicos apresentam uma grande contribuição na estabilidade dos vinhos, principalmente dos vinhos brancos (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b; JACKSON, 2008). Suas propriedades conservantes auxiliam na estabilidade microbiológica e físico-química dos vinhos e espumantes.

A maioria dos ácidos orgânicos em mostos e vinhos apresentam centros quirais com configuração absoluta oriunda dos açúcares dos quais derivam (RIBEREAU-GAYON et al. 2006b). Os principais ácidos orgânicos provenientes da uva encontram-se na Figura 2.

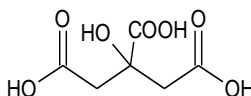
Figura 2. Ácidos Orgânicos provenientes da uva.



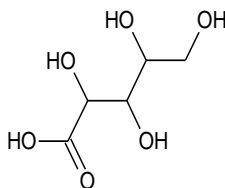
Ácido L(+) Tartárico



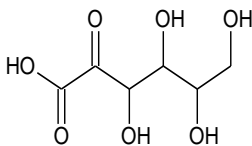
Ácido L(-) Málico



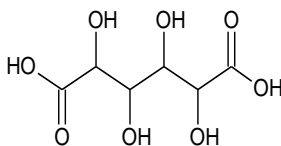
Ácido cítrico



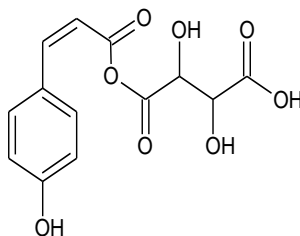
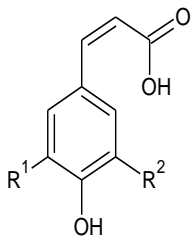
Ácido D-Glucônico



Ácido 2-ceto D-Glucônico



Ácido Múico



Ácido cumaril tartárico

Fonte: RIBEREAU-GAYON et al., 2006b.

As concentrações nos vinhos dependem da variedade, condições ambientais e eventos metabólicos ocorridos durante o processo de vinificação e armazenamento (BATISTA et al., 2010). Contudo, os ácidos tartáricos, málico e cítrico estão presentes nos vinhos em concentrações características, o ácido tartárico é um dos ácidos mais importantes na uva e no vinho devido às suas características químicas e por suas propriedades organolépticas, resistência à degradação bacteriana (SALES; AMARAL; MATOS, 2001) e turvamento protéico (BATISTA et al., 2010). Por ser um ácido relativamente forte, confere ao vinho um pH entre 2,8 e 4,0; quando presente em grande quantidade pode conferir aspereza e certa adstringência, em concentrações adequadas é responsável pela fineza ácida dos bons produtos (RIZZON; MIELE, 2001). A concentração observada em vinhos encontra-se na faixa de 1,5 a 4,0 g L⁻¹ (SALES; AMARAL; MATOS, 2001), porém, deve-se levar em conta a concentração dos íons potássio e cálcio, que participam da salificação do ácido tartárico. O estado de salificação dos ácidos depende da origem geográfica, da variedade, do manejo do vinhedo e dos métodos empregados na vinificação (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b). O ácido málico é formado da hidrólise dos açúcares nos tecidos vegetais, é pouco estável, sendo catabolizado durante a maturação da uva (FLANZY, 2000). Durante a fermentação malolática dos vinhos, que ocorre após a fermentação alcoólica, o ácido málico é transformado em ácido láctico. Por isso, somente pequenas quantidades deste ácido são encontradas nos vinhos. Pode ser oxidado por algumas espécies de *Acetobacter* e *Gluconobacter* e, portanto, sua concentração pode diminuir durante a fermentação acética (ZOTOU; LOUKOU; KARAVA, 2004).

O ácido láctico é produzido principalmente através da fermentação malolática, que é conduzida por bactérias ácido-láticas do gênero *Leuconostoc*, *Oenococcus*, *Lactobacillus* ou *Pediococcus*, que são capazes de se multiplicar apesar do alto teor de etanol (maior que 10 %), baixo pH (3,2 ou menor) e presença de dióxido de enxofre. Durante a fermentação malolática as bactérias ácido-láticas produzem a enzima malicodesidrogenase, que catalisa a reação de descarboxilação do ácido málico (ácido dicarboxílico), formando ácido láctico (ácido monocarboxílico) (JACKSON, 2008). O ácido láctico contribui para a complexidade de aromas e sabores do vinho e confere estabilidade microbiológica (VILJAKAINEN; LAAKSO, 2000). Outros ácidos podem estar presentes em vinhos, em menor concentração, como o cítrico, que pode ser metabolizado por alguns microrganismos, produzindo ácido acético. Às vezes, o ácido cítrico é adicionado aos

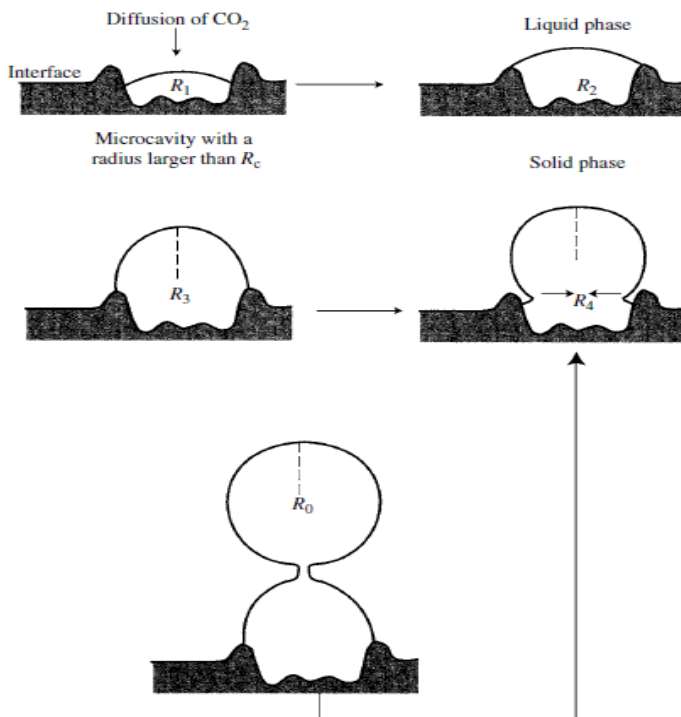
vinhos para aumentar a acidez. O ácido acético é um componente natural do mosto dos vinhos, presente em pequenas quantidades, mas é formado rapidamente em vinhos expostos ao oxigênio.

O ácido succínico é um produto da fermentação e é encontrado em pequenas quantidades nos vinhos, contribuindo para a acidez total. Caracteriza-se pela sua capacidade de produzir ésteres, que melhoram as características sensoriais dos vinhos durante o envelhecimento (ZOTOU; LOUKOU; KARAVA, 2004).

Outros ácidos orgânicos podem ser encontrados no vinho, porém em baixas concentrações. Como exemplo, os ácidos galacturônico, glucorônico, citramálico, dimetilglicirico, pirúvico e alfa-cetoglutárico (BELITZ; GROSCH, 1999; PEYNAUD, 1999).

Para vinhos espumantes é muito importante o conhecimento da composição dos ácidos e de seu poder de salificação, devido à necessidade de ser realizado uma estabilização induzida a frio para que não ocorra a nucleação de bolhas em microcristais de bitartarato de potássio, como proposto no modelo de CASEY, 1988 demonstrado na Figura 3, na qual ocorre uma efervescência excessiva do espumante produzindo o efeito de “*spraying*”. Este efeito não é desejado nem na hora da degola do espumante nem quando o consumidor abre a garrafa, esse modelo é baseado no fenômeno de nucleação heterogênea induzida.

Figura 3. Efeito de cristais de bitartarato na nucleação de bolhas em microcavidades.



Fonte: (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

2.4. Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos constituem uma distinta classe de metabólitos secundários que se encontram presentes nas uvas e nos vinhos. A concentração e composição dos compostos fenólicos no vinho é influenciada pelas práticas às quais a uva é exposta. Durante a maturação, diversas mudanças químicas ocorrem e essas modificações alteram quantitativamente e qualitativamente o perfil dos polifenóis (GARRIDO; BORGES, 2011). São importantes parâmetros de qualidade nos vinhos. Contribuem com as características sensoriais, particularmente associados com a cor, adstringência e amargor, bem como com o nível oxidativo. São conhecidos como benéficos para a saúde atuando como antioxidantes (STEFENON et al. 2014)

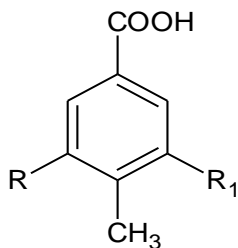
Os compostos fenólicos da uva e do vinho pertencem a dois grandes grupos: não-flavonóides (ácido hidróxibenzóico e cinâmico e seus derivados estilbenos e alcoóis fenólicos) que, por participarem das reações de oxidação, contribuem para o escurecimento do mosto e do vinho (BURIN et al., 2010; HERNANZ et al., 2009); e os flavonóides (antocianinas, flavanóis, flavonóis e os dihidro-flavonóis). A adstringência e o amargor em vinhos jovens são devido aos ácidos fenólicos e aos flavanóis (taninos). Os ácidos cinâmicos encontram-se nas uvas e em grande parte nos vinhos, sob a forma de ésteres do ácido tartárico e sua importância está relacionada à facilidade com que são oxidados (MORENO-ARRIBAS; POLO 2009).

Dentre os compostos fenólicos não-flavonóides temos os ácidos fenólicos, os quais são divididos em dois grupos principais: os ácidos benzoicos, contendo 7 (sete) átomos de carbono (C6-C1) e, os ácidos cinâmicos, com 9 (nove) átomos de carbono (C6-C3), esses compostos existem predominantemente como ácido hidroxibenzóico ou ácido hidroxicinâmico, formas livres ou conjugadas (GARRIDO; BORGES, 2011).

Diversos tipos de ácidos hidroxibenzóicos são identificados em uvas e em vinhos, os mais abundantes são os ácidos *para*-hidróxibenzóico, vanílico, siringico e gálico (Figura 4), o ácido gálico é descrito como um dos mais importantes compostos fenólicos por ser precursor de todos os taninos hidrolizáveis.

Os ácidos hidroxicinâmicos também são encontrados tanto na uva quanto no vinho e os ácidos *para*-cumárico, caféico, ferúlico e sinápico (Figura 4), são os compostos mais referenciados e estão associados ao processo de escurecimento do vinho, além de serem precursores de compostos fenólicos voláteis (KALLITHRAKA et al., 2009) podem ser encontrados nas formas *cis* ou *trans* sendo que os *trans* são mais abundantes. Esses isômeros podem ser convertidos tanto enzimaticamente como pela ação da luz.

Figura 4. Estruturas químicas de ácidos hidroxibenzoicos, hidroxicinâmicos e hidrocinnamoiltartáricos presentes na uva e no vinho.

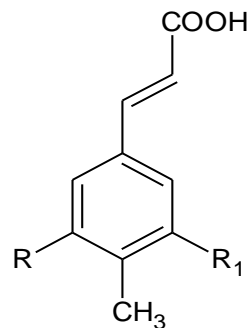


R=R₁=H; ácido *p*-hidroxibenzoico
cumárico

R=OH, R₁=H; ácido protocatético
caféico

R=OCH₃, R₁=H; ácido vanílico
ácido ferúlico

R= R₁=OCH₃; ácido siringico
ácido sinapico

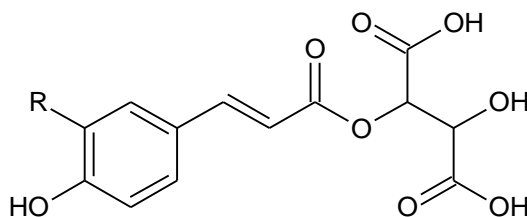


R=R₁=H; ácido *p*-

R=OH, R₁=H; ácido

R=OCH₃, R₁=H;

R= R₁=OCH₃;



R=H; ácido coutárico

R=OH; ácido caftárico

R=OCH₃; ácido fertárico

Fonte: GARRIDO; BORGES, 2011.

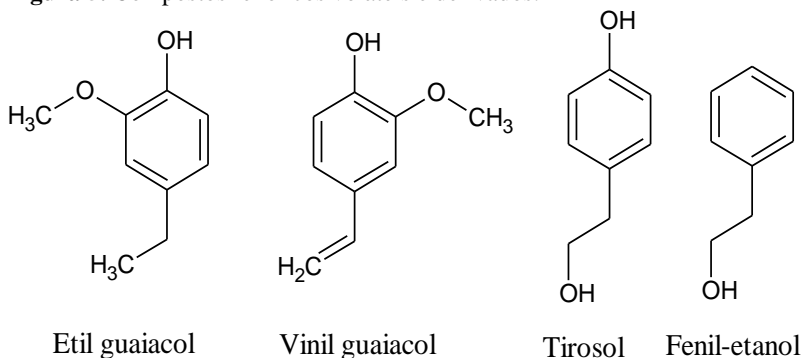
Os ácidos hidroxicinâmicos mais representativos na uva e no vinho são o ácido caftárico, o *p*-coutárico e o ácido fertárico sendo que a presença da dupla ligação possibilita a existência de dois isômeros, *cis* e *trans*. Na uva os ácidos caftárico e fertárico são principalmente

encontrados na forma *trans* e encontram-se localizados na polpa, e durante a prensagem são rapidamente transferidos para o mosto. Já os isômeros do ácido *p*-crotônico são menos extraídos por encontrarem-se principalmente na casca da uva (GARRIDO; BORGES, 2011).

Os vinhos brancos apresentam menor concentração de compostos fenólicos que os vinhos tintos e os mais representativos são os ésteres de ácidos hidroxicinâmicos. Durante a fermentação dos vinhos esses ésteres são hidrolisados em ácidos hidroxicinâmicos que posteriormente sofrem esterificação em ésteres etílicos nomeados de etil-cumarato e etil-cafeato (VANZO et al., 2007). O estudo de compostos fenólicos de baixo peso molecular durante o envelhecimento em espumantes revelou a presença de trinta e dois (32) constituintes sendo formados pelos ácidos *cis* e *trans* crotônico, férulico, caféico e *p*-cumárico e seus derivados ésteres etílicos (POZO-BAYON et al., 2003).

Os ácidos fenólicos apresentam baixa coloração em solução alcoólica, tornando-se amarelados por reações de oxidação, apresentam pequeno impacto olfativo, mas são precursores de fenóis voláteis produzidos pela ação de microrganismos como *Brettanomyces* e bactérias, produzindo etil fenóis (Figura 5) composto de aroma animal. Nos tintos, encontra-se etil guaiacol e nos brancos o vinil fenol e um aroma remanescente de tinta guache é provido pelo vinil guaiacol. O mecanismo de formação é pela quebra dos ácidos *p*-cumárico e férulico. O tirosol enquadra-se também nessa classe de compostos sendo produzido durante a fermentação alcoólica e encontra-se presente tanto em vinhos brancos como tintos (20-30 mg L⁻¹) (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

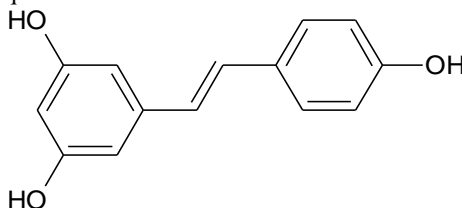
Figura 5. Compostos fenólicos voláteis e derivados.



Fonte: RIBEREAU-GAYON et al., 2006 b.

Os estilbenos são compostos formados por dois anéis aromáticos ligados por uma ponte de eteno, como o resveratrol, piceíde e viniferinas. Tem papel importante na defesa da planta contra agressores externos, são encontrados principalmente na casca da uva, sendo a eles atribuídas importantes propriedades bioativas, relacionadas à saúde humana. A concentração de estilbenos pode variar dependendo de fatores como a variedade de uva, injúrias mecânicas, infecção por fungos, especialmente *Botrytis cinerea*, processo de vinificação, condições ambientais, como temperatura, umidade, latitude, altitude e características geoquímicas e, estresse abiótico como radiação UV (GÜRBÜZ et al., 2006). O estilbeno resveratrol (3,5,4'-trihidroxiestilbeno) é um composto antioxidante encontrado nas uvas e vinhos, responsável por efeitos biológicos benéficos à saúde humana que incluem atividade anticancerígena, cardioproteção, atividade antioxidante, inibição da agregação plaquetária e atividade anti-inflamatória (WANG et al., 2002; FERNÁNDEZ-MAR et al. 2012; STEFENON et al. 2014). A estrutura do *trans*-resveratrol é ilustrada na Figura 6.

Figura 6. Estrutura química do *trans*-resveratrol.

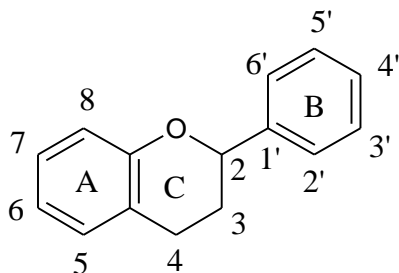


Fonte: RIBEREAU-GAYON et al., 2006 b.

Os compostos flavonóides pertencem à classe química de compostos com uma estrutura básica de quinze (15) átomos de carbono, compreendendo dois (2) anéis aromáticos A e B (Figura 7) ligados através de uma cadeia de três (3) átomos de carbono (C6-C3-C6), os quais podem ou não fazer parte de um terceiro anel C. Essa estrutura de átomos de carbono é responsável pela diversidade química dessa família de compostos (GARRIDO; BORGES, 2011). O anel aromático A é derivado da via metabólica do acetato/malonato, enquanto que o anel B é derivado da fenilalanina através da via metabólica do shikimato. Variações nas configurações de substituição do anel C resultam na maioria das subclasses dos flavonóides: flavonas, flavanonas,

isoflavonas, flavonóis, flavanóis e antocianinas (BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006).

Figura 7. Estrutura genérica das moléculas dos flavonoides



Fonte: BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006.

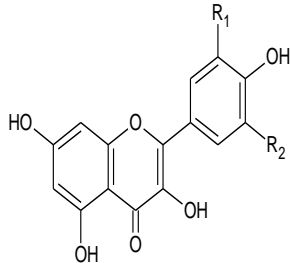
Os flavonóides mais comuns no vinho são os flavonóis, as catequinas (flavan-3-ol) e as antocianinas (vinhos tintos). Também são encontradas pequenas concentrações de flavan-3,4-dióis (leucoantocianinas). Os flavonóides podem encontrar-se livres ou polimerizados com outros flavonóis, açúcares, não flavonóis ou combinações desses, os esterificados com açúcares são denominados glicosilados e os não-flavonóides são acil derivados ou acilados (JACKSON, 2008).

Flavonóides têm demonstrado atividade contra alergias, hipertensão, viroses, inflamações, artrites, mutações e carcinogênese (KATSUBE et al., 2003). Os flavonóides, particularmente as antocianinas, são efetivos doadores de hidrogênio. Seu potencial antioxidante é dependente do número e da posição dos hidrogênios e suas conjugações e, também, devido à presença de elétrons nos anéis benzênicos (CAO; SOFIC; PRIOR, 1997; MILLER; RICE-EVANS, 1997).

As antocianinas são os principais compostos fenólicos envolvidos com a cor dos vinhos tintos. O ácido cinâmico e o flavanóis juntos com os flavonóides atuam na copigmentação das antocianinas. Os compostos fenólicos, especialmente os flavonóides e estilbenos, são responsáveis por diversos efeitos fisiológicos benéficos devidos as suas propriedades antioxidantes e antiinflamatórias, associado com o consumo de vinho tinto (FULEKI; RICARDO-DA-SILVA, 2003).

Os flavonóis são caracterizados pela presença de uma dupla ligação entre os C2 e C3, sendo também nomeados de 3-hidróxilflavonas. São biossintetizados principalmente na casca da uva onde se encontram na forma de glicosídeos. No entanto, por serem susceptíveis a hidrólise, nos vinhos encontram-se na forma livre (agliconas). Diferentes flavonóis são encontrados nos vinhos, incluindo quercetina, campferol, miricetina, sendo encontrados principalmente nas cascas de variedades de uvas *V. vinifera L.* (MASA; VILANOVA, 2008). Em uvas brancas, são encontrados derivados da quercetina, campferol e isoramnetina (Figura 8).

Figura 8. Estrutura geral flavonol e flavonóis encontrados em uvas



Flavonol	R ₁	R ₂
Quercetina	OH	H
Campferol	H	H
Isoramnetina	OCH ₃	H
Miricetina	OH	OH
Laricitrina	OCH ₃	OH
Siringitina	OCH ₃	OCH ₃

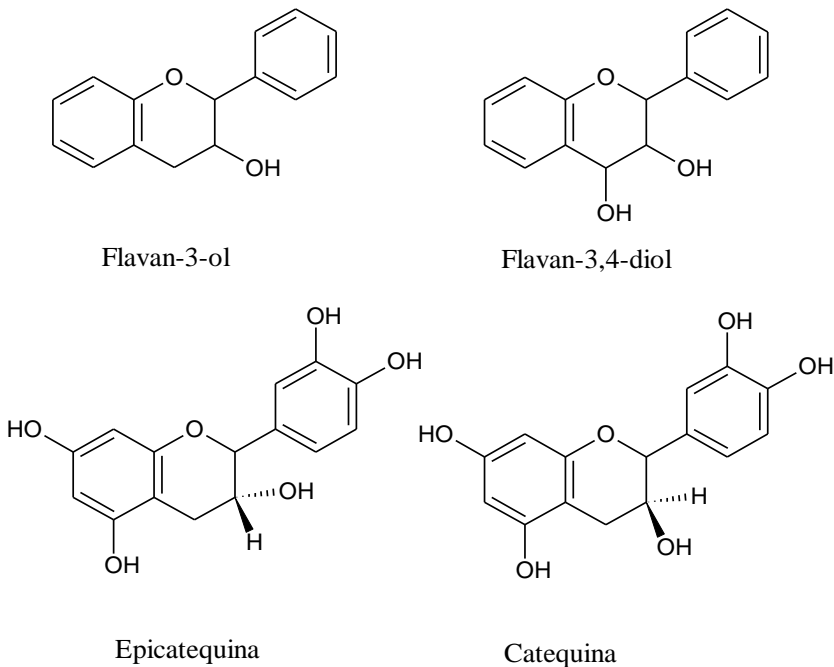
Fonte: GARRIDO; BORGES, 2011.

Estudos demonstram que a quercetina presente no vinho desempenha atividade antioxidante *in vivo* e *in vitro*, o que, conseqüentemente reflete em efeitos benéficos à saúde (EDWARDS et al., 2007; BOOTS; HAENEN; BAST, 2008).

Os flavanóis são benzopiranos com uma cadeia de carbonos saturada entre os C2 e C3 e uma função hidroxila no C3. Tanto os flavan-3-óis quanto os flavan-3,4-dióis (Figura 9) podem ser encontrados na natureza sendo que o último é mais presente em madeiras e cascas e árvores e são geralmente referenciados como leucoantocianidinas (GARRIDO; BORGES, 2011). Os flavan-3-óis mais abundantes são a catequina e seu enantiomero epicatequina (Figura 9). Esses compostos encontram-se presentes nas sementes e na casca das uvas e também no vinho. Em vinhos brancos produzidos em condições especiais, evitando-se um prolongado contato com a casca da uva,

demonstrou uma maior concentração de catequina no vinho (DECENDIT et al., 2002).

Figura 9. Estrutura do flavan-3-ol, flavan-3,4-diol, catequina e epicatequina



Fonte: JACKSON, 2008.

A atividade antioxidante é a capacidade de um composto em inibir a degradação oxidativa e a peroxidação lipídica. Os compostos fenólicos são os principais antioxidantes em alimentos. Embora a atividade antioxidante dos fenólicos seja associada a diversos mecanismos, esses compostos são altamente reativos com radicais livres, sendo considerado seu principal mecanismo de ação. O consumo de vinho pode representar efeitos benéficos à saúde humana, como inibição da peroxidação do LDL, prevenção da aterosclerose e doenças cardiovasculares (FLANZY, 2000; JACKSON, 2008).

Segundo SOUSA et al. (2007), a atividade antioxidante de compostos fenólicos deve-se principalmente às suas propriedades redutoras e estrutura química, que os torna importantes na neutralização ou seqüestro de radicais livres e quelação de metais de transição. Ainda,

agem tanto na etapa de iniciação quanto na propagação do processo oxidativo. Os intermediários, formados pela ação de antioxidantes fenólicos, são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático presente na estrutura dessas substâncias.

A atividade antioxidante pode ser medida através do monitoramento da inibição da oxidação de um substrato sensível. Após a oxidação do substrato sob condições padrões, a extensão da oxidação é medida por métodos químicos, sensoriais ou instrumentais. Os métodos mais utilizados para avaliar a capacidade antioxidante incluem poder de redução do ferro (FRAP), poder em sequestrar radicais livres como teste de ABTS e DPPH. Esses métodos diferem nos princípios dos testes e nas condições experimentais. Como se trata de várias reações e mecanismos, um único teste não reflete toda a capacidade antioxidante de um sistema. Dessa forma, para determinar um perfil completo da atividade antioxidante, diversos testes são necessários (SÁNCHEZ-MORENO, 2002; LI, et al., 2009).

2.5. Açúcares

Os açúcares são produzidos durante a fotossíntese nos vegetais, sendo que em uvas os principais açúcares são a glicose e frutose (JACKSON, 2008). No início da maturação há o predomínio da glicose. Com a maturação, a relação glicose/frutose diminui, atingindo um ponto que o teor dos dois açúcares se equivalem. Também podem ocorrer diferentes tipos de açúcares em uvas, porém em quantidades significativamente menores. A sacarose raramente é encontrada em variedades da espécie *V. vinífera L.*. No entanto pode estar presente em até 10 % dos frutos de outras espécies de uva (*V. labrusca*, *bourquina*, entre outras). A sacarose, natural ou adicionada, é enzimaticamente hidrolisada em glicose e frutose durante a fermentação. As uvas contem ainda pequena quantidade de açúcares não fermentescíveis sendo estes encontrados também nos vinhos. Esses açúcares são as pentoses, principalmente arabinose e xilose (JACKSON, 2000; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

Durante a fermentação do vinho, glicose e frutose são cofermentadas por leveduras que produzem compostos como dióxido de carbono, etanol, glicerol, etc. No entanto, as leveduras fermentam preferencialmente a glicose, resultando em uma diferença no consumo dos dois açúcares ao longo do processo de fermentação (DAUDT; SIMON, 2001; TRONCHONI et al., 2009). Esta diferença no consumo resulta na predominância de frutose durante as últimas fases da

fermentação, que pode ser fermentada por leveduras sob condições de estresse como baixa disponibilidade de nitrogênio e altos níveis de etanol (TRONCHONI et al., 2009).

Sensorialmente os açúcares contribuem para a doçura, viscosidade e densidade do vinho (NURGEL; PICKERING, 2006). A frutose caracteriza-se por apresentar poder adoçante maior que a glicose (TRONCHONI et al., 2009).

Em espumantes, para realização da segunda fermentação é adicionado o licor de tiragem, que contém principalmente sacarose, onde 4 g L⁻¹ de sacarose converte-se em 1 atm de pressão. Em espumantes é desejado pressão entre 5 e 6 atm. Dessa forma, em geral, é adicionado entre 20 e 26 g L⁻¹ de sacarose obtendo-se entre 5-6 atm de pressão e também um aumento de 1,0 a 1,4 graus na concentração alcoólica.

Os demais açúcares dos espumantes podem ser provenientes tanto da uva como das leveduras e apresentam diferenças. Arabinose é o açúcar com maior concentração nos vinhos base (VIDAL et al., 2000), nos espumantes manose é o açúcar majoritário (43%) seguido pela glicose (31%) (MARTINEZ-RODRIGUEZ; POLO, 2000). Durante a autólise no período de envelhecimento dos espumantes a atividade enzimática (proteases e glucanases) causam a quebra da parede celular e a liberação para o meio das manoproteínas que hidrolisadas liberam manose (HUMBERT-GOFARD et al., 2004; FEUILLAT, 2003).

2.6. Perfil volátil – Aromas

O aroma nos vinhos resulta de um conjunto de sensações olfativas transmitidas ao consumidor/degustador, resultante de diferentes compostos químicos voláteis, semi-voláteis e não voláteis que são oriundos de uma grande sequência bioquímica e tecnológica com origem e composição complexa. Eles podem ser divididos em compostos odoríferos que, em geral, apresentam baixo peso molecular, são compostos voláteis de famílias químicas diversas como álcoois, ésteres, pirazinas, terpenos, lactonas, C₁₃-norisoprenóides entre outros (RIBEREAU-GAYON et al., 2006 b).

Os aromas envolvem descritores de compostos químicos que são relacionados com aromas conhecidos como flores, frutos, especiarias e para tal constituem-se alguns limiares, como o de detecção, que é a quantidade mínima para provocar a sensação, e o de identificação ou reconhecimento, que é a quantidade mínima do estímulo sensorial que permite a identificação da sensação (JACKSON, 2002).

O aroma é influenciado pelos componentes varietais, tais como monoterpenóides, sesquiterpenóides e C₁₃-norisoprenóides e, também, pelos compostos desenvolvidos no processo fermentativo, como álcoois, ésteres, aldeídos, lactonas, terpenos e fenóis representando mais de 800 compostos voláteis que já foram identificados (COELHO et al., 2009).

Os compostos voláteis no vinho, considerando sua origem e sua natureza química, podem ser classificados em quatro diferentes grupos: aromas varietais provenientes da variedade utilizada e que depende das condições edafoclimáticas, aromas pré-fermentativos, formados durante o processamento das uvas em etapas como transporte, prensagem e maceração. Tanto o aroma varietal como o pré-fermentativo são considerados aromas primários. O aroma fermentativo ou secundário, que são formados durante a primeira e segunda fermentação e os aromas pós-fermentativos oriundos do envelhecimento e conservação do espumante, após ser fechado definitivamente também considerado como aroma terciário. Esse envelhecimento, em especial, propicia o perfil aromático mais complexo, devido à ocorrência de reações enzimáticas e de autólise (BOSCH-FUSTÉ, 2007). A autólise das leveduras, gerada na segunda fermentação, e o tempo de envelhecimento em contato com a borra das leveduras são considerados os fatores mais importantes na influência da qualidade sensorial de espumantes (POZO-BAYÓN, et al. 2009).

Todos os processos químicos e bioquímicos interferem na composição do produto final, incluindo o aparecimento de novos compostos odoríferos, que podem impactar positivamente no aroma dos espumantes (CAMPO; CACHO; FERREIRA, 2008).

A composição volátil de vinhos espumantes é complexa, devido às diversas estruturas orgânicas que contribuem para o aroma (CASTRO et al. 2003). A concentração de compostos voláteis em vinhos varia desde miligramas (10^{-3}) até nanogramas (10^{-9}). Esses compostos apresentam propriedades físico-químicas distintas, como por exemplo, a polaridade, a volatilidade e impacto odorífero como resultado de seus grupos funcionais (álcool, aldeído, ácido, etc.) presentes nas moléculas (BOSCH-FUSTÉ, 2007; POZO-BAYÓN, et al. 2009).

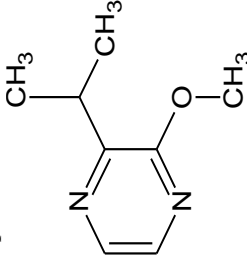
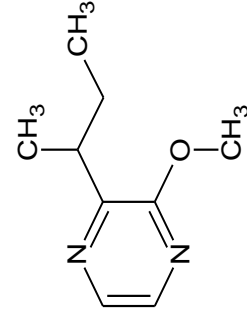
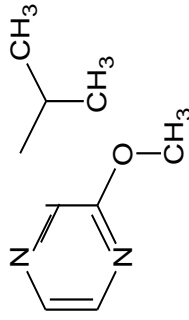
2.6.1 Aromas varietais

Os aromas varietais, compreendem os compostos que constituem a uva e permanecem após a fermentação no vinho e podem, basicamente, ser divididos em três grandes grupos de compostos: o primeiro de substâncias aromáticas estreitamente correlacionadas com a

variedade, que formam o aroma varietal livre (terpenos e pirazinas), outro grupo que são os precursores de origem varietal que podem ser subdivididos em outros dois subgrupos, o dos precursores não voláteis e não odoríferos (glicosídeos, ácidos fenólicos, ácidos graxos entre outros) e o dos compostos odoríferos ou não que por sua instabilidade podem transformar-se em compostos do aroma (terpenos, C_{13} norisoprenóides, sesquiterpenóides entre outros) (FLANZY, 2000).

Dentre os aromas varietais livres, as pirazinas, como a isobutil-metoxi-pirazina, que são correlacionadas ao aroma herbáceo ou vegetal característico de Cabernet Sauvignon, também demonstram a nota herbácea característica no Sauvignon Blanc (HEYMAN et al., 1987; COETZEE; DU TOIT, 2011; GREEN et al., 2011). São descritas principalmente três pirazinas em Cabernet Sauvignon e Sauvignon Blanc, sendo que a mais abundante é a 2-metóxi-3-isobutil-pirazina, com o aroma típico de pimentão verde e com um limiar de percepção olfativo em água de 2 ng L^{-1} e suas análogas 2-metóxi-3-*sec*-butil-pirazina e a 2 metóxi-3-isopropil-pirazina (Figura 10), sendo que os precursores das metóxi-pirazinas são os catabolismos dos aminoácidos leucina, isoleucina e valina (COETZEE; du TOIT, 2011).

Figura 10. Estruturas das principais metóxi-pirazinas presentes na uva e no vinho.



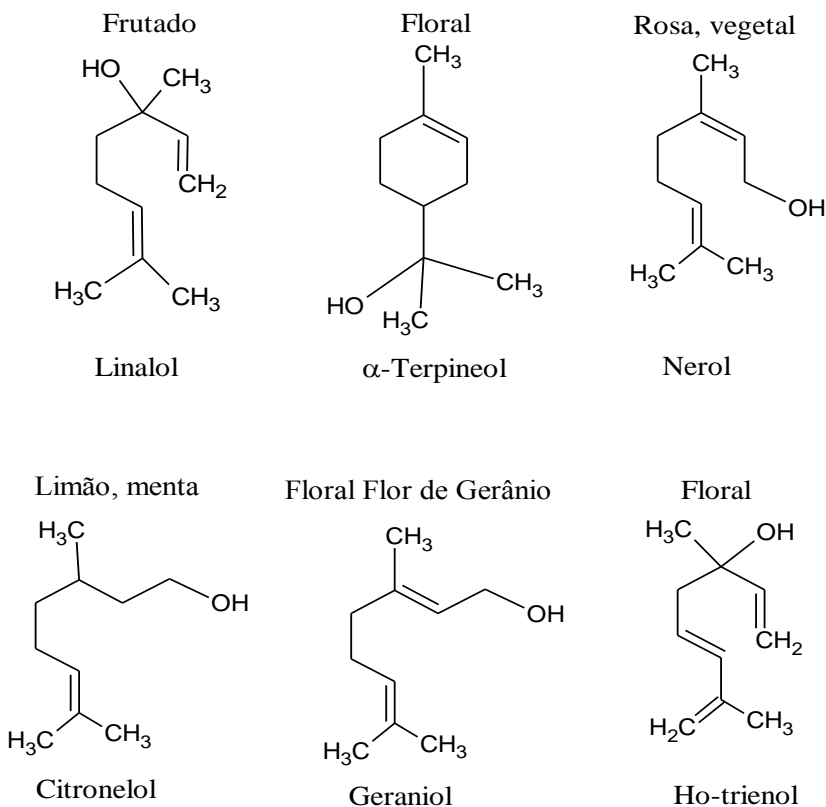
2-metóxi-3-isobutilpirazina 2-metóxi-3-isopropilpirazina 2-metóxi-3-*sec*-butilpirazina

Fonte: RIBEREAU-GAYON et al., 2006b.

Os terpenos são compostos varietais que são realmente suscetíveis a tipificar um vinho, pois influenciam muito no aroma dos moscatos e também em algumas uvas aromáticas como a Gewüstraminer, além de outras variedades (FLANZY, 2000).

Até o momento, pelo menos 70 compostos terpênicos são conhecidos, sendo que em sua maior parte trata-se de monoterpenos, sesquiterpenos e seus álcoois e aldeídos correspondentes alguns dos mais interessantes no plano olfativo das variedades Muscat, onde temos o linalol, o geraniol, o nerol, α -citronelol, α -terpineol e Ho-trienol (Figura. 11) (MATEO; JIMENEZ, 2000; RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

Figura 11. Estruturas principais monoterpenos encontrados na uva e no vinho e seus descritores aromáticos.



Fonte: Adaptado de RIBEREAU-GAYON et al., 2006b.

Além dos terpenos e das pirazinas, temos também os precursores glicosídicos de componentes C₁₃-norisoprenóides, que são fontes importantes de aromas varietais nos vinhos. Norisoprenóides, em geral, são compostos do metabolismo secundário que se originam da oxidação enzimática dos carotenoides como os isômeros α -iononas que apresentam limiares de detecção olfativa em vinhos de 90 e 400 ng L⁻¹ respectivamente. A α -ionona é descrita por aromas múltiplos como violeta, floral e frutado, já a β -ionona, geralmente é descrita como fruta seca (JACKSON, 2008).

2.6.2 Aromas pré-fermentativos

Compostos pré-fermentativos são formados em etapas anteriores a fermentação alcoólica. Durante a colheita, transporte, trituração e prensagem, bem como durante a maceração, ocorrem reações enzimáticas, em presença de oxigênio, originando compostos pertencentes aos grupos de C₆-álcoois e C₆-aldeídos, principalmente. Os compostos voláteis produzidos são hexanal, Z-3-hexenal, E-2-hexenal e os álcoois correspondentes. Estes compostos são derivados da fração lipídica das uvas (ácidos linoleico e linolênico), tendo como principais descritores os aromas herbáceos e vegetais (CABAROGLU et al. 1997; MOIO et al. 2004; SARTOR; GODOY 2014).

2.6.3 Aromas fermentativos

Os aromas fermentativos advêm do processo de fermentação, que é a etapa essencial da transformação da uva em vinho, essa etapa implica nas transformações biológicas das fermentações alcoólica e malolática. Para o aroma do vinho, a fermentação alcoólica é responsável pela nota vínica que constitui a base aromática comum a todos os vinhos, considerando-se que os constituintes voláteis formados nessa etapa são quantitativamente a maior parte dos aromas (FLANZY, 2000). Os compostos mais representativos são os álcoois e os ésteres. Outras classes de compostos importantes gerados na fermentação alcoólica são os compostos sulfurados, como o H₂S, que confere aroma desagradável ao vinho (ovo podre) por isso é considerado um defeito. Já o 4-mercapto-4-metil pentanona apresenta aroma agradável de ameixa e frutas pretas. Dentre os nitrogenados os mais abundantes são as acetamidas derivadas de aminas primárias (FLANZY, 2000).

A fermentação malolática transforma o ácido málico em ácido láctico, reduzindo a acidez do vinho, modifica o aroma do vinho de

maneira muito sutil e atribui geralmente uma característica “amanteigada” decorrente da formação do composto diacetil (2,3-butadiona) (BOULTON et al., 1996).

2.6.4 Aromas pós-fermentativos

Em espumantes, os aromas pós-fermentativos provêm do envelhecimento na garrafa pelo método “Tradicional” em contato com a borra das leveduras, porém existem dados contraditórios, alguns autores demonstram um aumento de compostos voláteis durante o envelhecimento (LOYAUX; ROGER; ADDA 1981; POSTEL; ZIEGLER 1991), enquanto outros autores demonstram um decréscimo na concentração dos principais ésteres etílicos e acetatos (CAVAZZA et al., 1990). Estudos mais recentes (POZO-BAYON et al., 2003) demonstraram o efeito da segunda fermentação e do tempo de envelhecimento em 22 compostos voláteis em espumantes “Cava”, que revelaram que poucos compostos voláteis (acetato de hexila, acetato de isopentila, etil octanoato e succinato de dietila) podem ser úteis para diferenciar entre diferentes tempos de envelhecimento e também constatou-se que, com mais de 21 meses, ocorre o aumento de concentração de alguns compostos importantes para o aroma como alguns C₁₃-norisoprenóides, oriundos provavelmente da ação das enzimas liberadas durante a autólise sobre os carotenoides presentes no vinho (BOSCH-FUSTÉ et al., 2007; RIU-AUMATELL et al., 2006). Dentre os compostos produzidos por esse mecanismo, encontra-se o vitispirano (2,6,6-trimetil-10 metileno-1-oxaspiro[4,5]dec-8-eno), que pode ser um marcador para o processo de envelhecimento de espumantes. Além deste outros compostos também podem ser utilizados como acetatos de isoamila e hexila, etil-decanoato, 2-fenil-etil-acetato entre outros.

A segunda fermentação e o envelhecimento sobre as borras altera a composição volátil de espumantes, modificando seu perfil aromático (POZO-BAYÓN et al., 2009). Durante o envelhecimento, ocorrem interações entre os compostos aromáticos e as paredes celulares das leveduras, reduzindo a concentração de alguns compostos voláteis, principalmente os mais hidrofóbicos (LUBBERS et al., 1994). As manoproteínas liberadas pelas leveduras durante a autólise afetam a solubilidade do aroma, modificando a volatilidade de certos compostos alterando o aroma final dos espumantes (CHALIER et al., 2007; LUBBERS et al., 1994).

3. Espumante

A primeira informação histórica sobre a preparação de vinhos espumantes remete ao século XVII na França, sendo que no final do século o abade Dom Perignon (1638-1715) tentou racionalizar a espumantização na garrafa (BUXADERAS ; LÓPEZ-TAMAMES, 2012). Porém, o surgimento dos vinhos espumantes deve-se primordialmente a avanços tecnológicos não relacionados com a produção do vinho, mas com a produção de vidros mais fortes e resistentes e, conseqüentemente, garrafas que suportavam a alta pressão decorrente de uma segunda fermentação, e com o início da utilização de rolhas de cortiça para o fechamento das garrafas, o que propiciou com que o gás carbônico gerado não se desprenda. Esses avanços aliados a um atípico longo inverno na Europa, resultaram no desenvolvimento do vinho espumante em 1676, quando uma carga de vinho tranquilo da região de *Champagne* na França foi enviada em barris para Inglaterra onde foram envasados em garrafas de vidro resistentes e fechados com rolhas de cortiça. Durante a primavera o vinho sofreu uma segunda fermentação e tornou-se espumante. Em 1662, Christopher Merret relatou a *Royal Society* que a adição de açúcar ao vinho promovia a efervescência do mesmo (STEVENSON, 2005; JACKSON, 2008). Contudo, a determinação da concentração ideal de açúcar a ser adicionado levou quase um século. O papel de Dom Perignon, que ficou bastante conhecido como o idealizador do vinho espumante, foi o de desenvolver os *cuvees* ou misturas de diferentes vinhos para obtenção de melhores resultados, o controle da fermentação e também na forma de eliminar os sedimentos das leveduras após a segunda fermentação (JACKSON, 2008).

No Brasil, a elaboração de espumantes teve início em Garibaldi (RS), Serra Gaúcha no início do século XX.

3.1 Métodos de elaboração de espumantes

A definição legal de espumantes é bastante restritiva, variando de país para país, segundo suas denominações de origem e indicações geográficas de procedência. Contudo, sua elaboração decorre essencialmente de cinco processos: método Tradicional, método Charmat, método qualificado de ancestral ou tipo Asti (no Brasil conhecido como moscatel espumante), método de Transferência isobarmétrica e método Contínuo (FLANZY, et al., 2000). Os três primeiros são os métodos utilizados no Brasil, conforme a Lei 10.970 de

12 de Novembro de 2004, para elaboração de espumantes. Conforme a legislação o produto Espumante ou Espumante Natural é o vinho cujo anidrido carbônico provém exclusivamente de uma segunda fermentação alcoólica do vinho em garrafas (método *Champenoise*, Clássico ou Tradicional) ou em grandes recipientes (método Chaussepied/Charmat), com uma pressão mínima de 4 (quatro) atmosferas a 20°C (vinte graus Celsius) e com teor alcoólico de 10% (dez por cento) a 13% (treze por cento) em volume, classificado conforme a concentração de açúcar, de acordo com Tabela 4.

Tabela 4. Classificação dos espumantes segundo a concentração de açúcares g L⁻¹

Classificação	Máximo g L ⁻¹	Mínimo g L ⁻¹
Extra-brut	6,0	0
Brut	15	6,1
Seco ou sec	20,0	15,1
Meio-doce ou demi-sec	60,0	20,1
Doce	100,0	60,1

Fonte: BRASIL, 2004.

Vinho Moscato Espumante ou Moscatel Espumante é o vinho cujo anidrido carbônico provém da fermentação em recipiente fechado, de mosto ou de mosto conservado de uva moscatel, com uma pressão mínima de 4 (quatro) atmosferas a 20°C (vinte graus Celsius), e com um teor alcoólico de 7% (sete por cento) a 10% (dez por cento) em volume, e no mínimo 20 (vinte) gramas de açúcar remanescente (BRASIL, 2004).

3.1.1 Método Tradicional, Clássico ou *Champenoise*

O método de elaboração de vinho espumante Tradicional, fermentação na garrafa, também conhecido como Clássico ou *Champenoise*, foi desenvolvido na região de *Champagne*, França e também é utilizado em outras regiões vitivinícolas do mundo (MORENO-ARRIBAS; POLO 2009).

O vinho base é geralmente elaborado com uvas Pinot Noir, Pinot Meunier e Chardonnay. De acordo com a região, pode ser elaborado com outras variedades. Na Espanha, são utilizadas as variedades Parellada, Xarello e Macabeo (JACKSON, 2008).

O processo de elaboração envolve as etapas descritas na Tabela 5.

Parâmetros importantes devem ser controlados para a colheita das uvas, como a maturação da uva, que deve ter ponto de maturação diferente do que para vinhos tranquilos com um potencial alcoólico de 11,0 - 11,5 % v/v, aproximadamente 18 a 19,5° Brix. A acidez preferencialmente deve ser em torno de 100 mEq L⁻¹.

A colheita pode ser realizada de forma mecânica ou manual. No Brasil, a colheita mecanizada é muito pouco utilizada devido à topografia dos vinhedos, e à mão de obra menos onerosa e vinhedos relativamente pequenos, quando comparados a outros países como França, Itália e Estados Unidos, onde a colheita de uvas em geral é realizada de forma mecanizada, porém com prejuízos quanto à qualidade do mosto, devido ao número de bagas rompidas, sendo que para vinhos e espumantes de maior qualidade a colheita é essencialmente manual (FLANZY, et al., 2003).

Após a colheita das uvas, aquelas com grande sanidade e qualidade são prensadas com cacho inteiro sem desengace. Já as uvas com menor qualidade é efetuado o desengace ou retirada das bagas da raquis logo após a colheita sem esmagamento, evitando o rompimento das bagas. As prensas mais utilizadas são as hidráulicas e as pneumáticas e o mosto produzido é separado em frações correspondentes à prensagem utilizada, sendo que a primeira fração com pequeno volume é, em geral, desprezada por conter poeira e resíduos e encontra-se geralmente oxidada. A próxima fração com maior volume, é denominada *cuvée* e as últimas *taille*.

Tabela 5: Etapas de elaboração de vinhos espumantes utilizando o método clássico

Primeira fermentação /produção vinho base	do	Colheita das uvas
		Desengace e prensagem das uvas para obtenção do mosto
		Adição de Dióxido de enxofre
		Clarificação
		Adição de leveduras selecionadas
		Fermentação a temperatura controlada (15-18°C)
		Adição de coadjuvante de clarificação
		Estabilização tartárica
		Elaboração de <i>Cuvvé</i> (blend de diferentes vinhos base de diferentes vinhedos, safras e etc)
		Filtração
Segunda fermentação		Envase
		Adição do licor de tiragem (sacarose, leveduras selecionadas, nutriente e clarificante) ao vinho base
		Envelhecimento na garrafa (autólise das leveduras)
		Remuage (giro de ¼ da garrafa em pupitre e inclinação do mesmo para facilitar sedimentação das leveduras para o gargalo da garrafa)
		Degola (remoção das leveduras da garrafa)
		Adição de licor de expedição
		Rolhamento, engaiolamento e embalagem final

A *cuveé*, que é obtida logo após o descarte do início da prensagem, extrai um mosto com equilíbrio entre a acidez em ácido tartárico e a alta concentração de açúcares, pois extrai principalmente a região central da polpa da baga. Já a região mais próxima das sementes apresenta elevada acidez em ácido málico e baixa concentração de açúcares e a parte mais próxima da casca, considerada a menos nobre, apresenta elevada concentração de açúcares, porém baixa acidez devido aos sais orgânicos encontrarem-se salificados. Ambas são extraídas no final da prensagem formando o *taille* (RIBEREAU-GAYON, 2006a; FLANZY, et al., 2003; ZOECKLEIN 2002).

A adição de dióxido de enxofre é efetuada no momento que o mosto escorre da prensa, não diretamente no interior da prensa para evitar a extração de compostos fenólicos que podem provocar o escurecimento do mosto. As doses preconizadas adicionadas às primeiras frações de mosto são em torno de 40 a 50 mg L⁻¹ para o *Cuveé* e 50 a 80 mg L⁻¹ para os *tailles*. Para evitar a fermentação malolática a dosagem deve ser aumentada em 20 a 30 mg L⁻¹. Alguns métodos preconizam a adição de dióxido de enxofre somente após a clarificação (*debouragem*), pois essa técnica permite oxidar durante a clarificação uma parte da matéria corante (RIBEREAU-GAYON, 2006a; FLANZY, et al., 2003).

A clarificação do mosto pode ser feita de forma estática ou através de centrifugação e é necessária para redução da concentração de proteínas indesejáveis e compostos fenólicos que venham a propiciar o escurecimento do vinho base. Porém uma redução drástica de proteínas promove também a redução da efervescência e da persistência da espuma. Dessa forma utiliza-se concentrações entre 25 a 30 g.hL⁻¹ de bentonite, o suficiente para fixar a proteína instável presente no mosto, também é comum a utilização de enzimas pectolíticas para auxiliar na clarificação. Também podem ser utilizados clarificantes a base de sol de sílica e gelatina. Após a etapa de clarificação são adicionadas leveduras selecionadas ao mosto e a fermentação primária é efetuada em tanques de aço-inox com temperatura controlada entre 15 a 17°C e acompanhamento pelo açúcar residual e densidade. Depois de finalizada a primeira fermentação procede-se a estabilização tartárica do vinho base através de resfriamento a 4°C do vinho base, visando a precipitação dos ácidos orgânicos salificados (MORENO-ARRIBAS et al 2009).

Para a elaboração do *cuvéé*, corte do vinho base, utiliza-se vinhos de diferentes safras, diferentes variedades e de diferentes vinhedos entre outras variáveis, buscando-se obter o melhor aroma, acidez e corpo para promover a espumantização. Posteriormente, é efetuada a filtração e a adição do licor de tirage, elaborado com *cuvéé* adicionado de leveduras selecionadas, coadjuvantes de clarificação, nutrientes e açúcar na proporção necessária para atingir na fermentação, pressão de 6 atm (aproximadamente 24 g/L⁻¹ de açúcar) (FLANZY, et al., 2003). Após a adição do licor de tirage, o espumante é envasado. A seguir, coloca-se um opérculo plástico na garrafa (*bidule*) como invólucro para a sedimentação das leveduras durante a *remuage*. Fecha-se com a tampa corona (tampinha de metal). A fermentação na garrafa é denominada de segunda fermentação. A primeira é a fermentação alcoólica que deu origem ao vinho base.

A segunda fermentação confere pressão ao espumante, cerca de 1,5% de álcool a mais que o teor existente no vinho base e dióxido de carbono responsável pela *perlage* e coroa do espumante. As garrafas devem ser armazenadas em temperatura menor que 15°C, durante aproximadamente 60 dias, até concluir a fermentação. Terminada essa etapa, a garrafa apresenta uma pressão interna de aproximadamente 6 atm e o espumante fica turvo devido aos sedimentos das leveduras que realizaram a fermentação (ZOECKLEIN, 2002).

Após a segunda fermentação, as garrafas são colocadas em estivas, pilhas de garrafas deitadas umas sobre as outras e separadas por ripas de madeira. Essa etapa é realizada na faixa de temperatura entre 15 e 18°C. As leveduras que sedimentam entram em processo de autólise e vão liberando substâncias ao meio, principalmente compostos nitrogenados, sendo responsáveis pela qualidade característica desse tipo de espumante.

O tempo necessário para o envelhecimento e a autólise são regulamentados pela legislação do país ou pelas normas de denominação de origem. Na Espanha, o tempo mínimo para as Cavas é de 9 meses (Council Regulation (EC), 1493/1999). Para os espumantes italianos com denominação de origem de Trento no mínimo 15 meses para o branco comum e 24 meses para o reserva (CHEMOLLI, 2011). Os *Champagnes* franceses para serem considerados *non vintage*, no mínimo 15 meses e *vintage* no mínimo 36 meses de envelhecimento (FRANÇA, 2010).

O *remuage* ou rotação da garrafa é realizada 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 período dura aproximadamente vinte dias mas pode estender-se até 8 semanas. As garrafas são giradas – aproximadamente $\frac{1}{4}$ de volta – uma a uma, todos os dias, esse processo também pode ser mecanizado com auxílio de equipamentos apropriados para tal fim (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; colocar em caixas com o bico para baixo; congelar o pescoço da garrafa em um congelador de bicos retirar a tampinha de metal que em função da pressão interna da garrafa expelle o bloco de gelo contendo os sedimentos que se formam no bico em conjunto com o opérculo (*bidule*) imediatamente adiciona-se o licor de expedição (álcool vínico, brandy, vinhos diversos ou pelo próprio espumante e açúcar em quantidade específica para determinar o tipo de produto). Fecha-se a garrafa com rolha de cortiça e gaiola de arame; por final rotula-se e embala-se para expedição. Para estabilizar a pressão dentro da garrafa é importante deixá-la, pelo menos, um mês em repouso antes da comercialização (ZOECKLEIN 2002).

3.1.2 Método Charmat

O método Charmat ou *Chaussepiedé* é um método caracterizado pela segunda fermentação realizada em tanques de inox que suportam alta pressão também denominados autoclaves ou tanques de pressão. O princípio de elaboração deste espumante é o mesmo do método Tradicional, pois o vinho base fermentado em ambiente fechado produz pressão por meio do dióxido de carbono liberado na fermentação do vinho base pelas leveduras, as principais etapas do método encontram-se descritos na Tabela 6.

As etapas realizadas na primeira fermentação são similares ao método clássico. Porém, em geral, utilizam-se uvas com menor qualidade para a elaboração pelo método Charmat do que pelo método Tradicional, devido ao menor tempo de envelhecimento em contato com a borra para promoção da autólise das leveduras (RIBEREAU-GAYON, 2006a).

A segunda fermentação é realizada em tanques de pressão de grandes volumes adaptados com agitadores, que promovem a suspensão das leveduras para auxiliar na autólise das mesmas. Alguns autores sugerem a utilização de uma lise térmica, submetendo o espumante a temperaturas de 40 a 42°C, porém a lise térmica comparada com a autólise clássica promove uma diminuição da qualidade do espumante e diminuição de tempo para expedição (PUEYO; MARTINEZ-RODRIGUEZ, 2009).

Após a tomada de espuma ou segunda fermentação, o espumante é filtrado para eliminar sua turbidez, em condições isobáricas para não haver perda de pressão (FLANZY et al., 2000). O engarrafamento é feito em envasadora isobárica. Os licores de tiragem e expedição são semelhantes aos utilizados no método Tradicional. No método Charmat, o envelhecimento sobre as leveduras geralmente é menor, o que propicia a elaboração do espumante jovem e frutado com características varietais. As variedades mais utilizadas são as da família das Moscatos, porém quando utiliza-se variedades neutras como Chardonnay entre outras elabora-se os espumantes com um maior tempo de contato com as leveduras (acima de 9 meses) denominando o processo de Charmat longo (JACKSON, 2008).

Tabela 6: Etapas de elaboração de vinhos espumantes pelo método Charmat.

Primeira fermentação produção do vinho base	Colheita das uvas Desengace e prensagem das uvas para obtenção do mosto Adição de Dióxido de enxofre Clarificação Adição de leveduras selecionadas Fermentação a temperatura controlada (15- 18°C) Adição de coadjuvante de clarificação Estabilização tartárica Elaboração de <i>Cuveé</i> (blend de diferentes vinhos base de diferentes vinhedos, safras e etc) Filtração
Segunda fermentação	Adição do licor de tirage (sacarose, leveduras selecionadas, nutrientes e clarificante) ao vinho base Fermentação em tanques de pressão (tomada de espuma) Adição de licor de expedição Filtração Envase Rolhamento, engaiolamento e embalagem final

Fonte: Adaptado de MORENO-ARRIBAS et al (2009); RIBEREAU-GAYON, 2006b.

3.1.3 Método Asti ou Moscatel Espumante

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. Esse produto é submetido somente a uma fermentação conforme descrito na Tabela 7.

Tabela 7: Etapas de elaboração de vinhos espumantes pelo método Asti.

Colheita das uvas
Desengace e prensagem das uvas para obtenção do mosto
Adição de Dióxido de enxofre
Armazenamento a baixa temperatura
Clarificação com avaliação e diminuição dos teores de Nitrogênio
Filtração
Adição de leveduras selecionadas
Fermentação a temperatura controlada (15-18°C) em tanque aberto até a graduação alcoólica de 6,0 a 6,5%
Fechamento do tanque
Tomada de espuma
Resfriamento e filtração
Repouso e filtração final
Envase isobarométrico
Rolhamento, engaiolamento e embalagem final

Fonte: Adaptado de RIBEREAU-GAYON, 2006b

Na preparação do mosto, a uva utilizada é do grupo das moscatéis. Após a extração do mosto, este é filtrado e conservado sob refrigeração para evitar a fermentação. O espumante moscatel é elaborado com este mosto resfriado, durante todo o ano. Esse procedimento é adotado na Itália e em outras regiões vitivinícolas, como em parte da Serra Gaúcha (RS-BR). No Vale do São Francisco (PE,-BR), elabora-se espumante moscatel utilizando o mosto obtido diretamente da colheita da uva considerando a possibilidade de programação das colheitas da uva durante o ano inteiro (RIZZON; MENNEGUZZO; GASPARIN 2005; TONIETTO, 2007; FLANZY et al., 2000).

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. A seguir, é fechado e inicia-se a tomada de espuma para incorporação do dióxido de carbono. Terminada essa fase, a pressão encontra-se em torno de 6 atm, e 7,5% de etanol. Esfria-se, bruscamente o mosto até -3°C, interrompendo a 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, e mantido em repouso até ser filtrado e engarrafado. Como a fermentação alcoólica não é

completa resulta em um produto doce e com baixo teor alcoólico. Este tipo de vinho espumante deve ser consumido novo, de preferência no mesmo ano de sua elaboração, para conservar seu aroma floral e frutado (RIZZON; MENNEGUZZO; GASPARIN 2005).

4 Análise Sensorial

Na indústria de bebidas, especificadamente na produção de vinhos e espumantes, a análise sensorial sempre foi usada como instrumento para avaliar a qualidade dos mesmos, sendo que a audição compreende a sonoridade, a intensidade e a persistência das borbulhas de dióxido de carbono que emanam das taças dos vinhos espumantes e a sonoridade em verter o vinho em uma taça (MIELE, 2006).

Quanto à visão, a propriedade sensorial mais importante associada é a cor, pois existem vários atributos sensoriais detectados por meio deste sentido como a aparência, a forma, a superfície, o tamanho e o brilho. É uma das propriedades levadas em consideração no caso da evolução sensorial dos vinhos espumantes. Outro aspecto a ser considerado na avaliação visual é a limpidez, intensidade da tonalidade da cor e da fluidez. (MIELE, 2006). No caso dos vinhos brancos a evolução incorpora reflexos amarelos aos tons dourados e pálido. Quanto mais intensos os tons amarelos, mais maduros, velhos ou mal conservados estão os vinhos. Quando à ação do tempo ou dos fatores citados anteriormente influenciarem exageradamente, o vinho branco poderá encontrar-se oxidado, perdendo as características de frescor e juventude (LONA, 1997).

No exame olfativo verifica se os vinhos espumantes apresentam os aromas específicos característicos, além de analisar a persistência dos componentes aromáticos (JACKSON, 2002).

A sensação olfativa reconhece e classifica os produtos voláteis das moléculas difundidas no ar, com a condição indispensável de que sejam solúveis na mucosa olfativa e estejam presentes em concentrações acima do limiar de percepção olfativa (JACKSON, 2002).

Na parte olfativa o espumante deve apresentar um aroma complexo com notas de tostado característico de aroma fermentativo, características varietais pouco intensa e gustativamente uma acidez pronunciada mas não agressiva, ausência de adstringência e amargor, e sabor persistente e equilibrado (JACKSON, 2002).

A sensação gustativa se deve a um reconhecimento químico das substâncias e a sua configuração. Dentre os seis gostos fundamentais somente cinco são percebidos pelas papilas no vinho e são o doce, o

ácido, o fêrrico, o salgado e o amargo. O vinho contém em solução esses cinco gostos elementares que não são percebidos ao mesmo tempo; mais sim evoluem diferentemente na boca. Como os vinhos brancos contém pouco ou nada de tanino, existe um equilíbrio de sabores muito simplificado. Seu suporte está condicionado somente por algumas substâncias com sabores doces e outras com sabores ácidos (PEYNAUD; BLOUIN, 1996; ROBINSON, 1995).

Em uma análise sensorial descritiva, o vinho espumante deve apresentar na boca, intensidade média a forte, estrutura, equilíbrio, persistência aromática, aroma franco, frutado, e sabor predominante de levedura, caracterizando assim um produto elaborado pelo processo Tradicional (MIELE, 2006; JACKSON, 2002).

O sentido do tato fornece informações sobre a textura, forma ou figura, peso, temperatura e consistência de um produto alimentício em dois níveis, tanto na boca quanto na mão. O tato está associado às sensações de calor (proporcionado pelo álcool), sensação picante ou “formigamento” (pelo gás carbônico) e adstringência (pela presença de taninos) (DUTCOSKY 2007).

As terminologias utilizadas para descrever as características de um vinho espumante estão relacionadas às dificuldades em descrevê-las devido ao vocabulário desenvolvido pelos especialistas que em geral é extenso, sendo mais poético do que técnico. Nos ensaios realizados por Castillo-Sanches et al. (2005), foram avaliadas a influência de vários processos de vinificações na qualidade sensorial dos vinhos de Vinhão. Apesar da utilização dos métodos espectrofométrico para avaliação da cor dos vinhos, os mesmos foram submetidos ao painel sensorial formado por oito especialistas os quais avaliaram os atributos de cor, espuma, aroma e gosto para os diferentes processos de vinificação. Assim como, os atributos para limpidez, intensidade, qualidade, corpo, harmonia, persistência e intensidade do retrogosto. O método de análise sensorial adotado foi suficiente para avaliar a qualidade dos vinhos, bem como selecionar ou eliminar protocolos de vinificação (CASTILLO-SÁNCHEZ, et al., 2005).

A análise sensorial de vinhos espumante possui particularidades, como a efervescência e a espuma que são importantes fatores a serem considerados na aparência do mesmo além da coloração de amarelo-palha a ouro brilhante e ausência de turbidez (MIELE, 2006; JACKSON, 2002). A espuma é avaliada quanto as suas propriedades: capacidade de formação de espuma e sua estabilidade, (BRISSONNET; MAUJEAN, 1991; MALVY, et al. 1994; ROBILLARD, et al. 1993) quanto a classe química responsável por essas características os estudos

ainda são contraditórios. Estudos demonstraram que as glicoproteínas são as macromoléculas responsáveis pela espuma em espumantes e dentre as glicoproteínas as manoproteínas estão associadas na a qualidade das propriedades da espuma (NÚÑEZ, et al. 2006; SENÉE, et al. 1999; COELHO et al., 2011). Uma espuma de qualidade pode ser definida como aquela que libera lentamente o CO₂ em formato de anéis, da profundidade do líquido em bolhas pequenas que contribuem para formação de um colar na superfície do líquido, cobrindo-a completamente com duas a três linhas de espuma. A permanência da espuma na superfície do vinho depende do balanço entre a velocidade de formação da espuma e da velocidade de formação das bolhas que sobem e acabam destruindo o colar de espuma na superfície (PUEYO; RODRIGUES, 2009). A avaliação da espuma pode ser realizada sensorialmente, contudo técnicas instrumentais também são muito importantes para obtenção de valores quantitativos da qualidade da espuma, para que se possa efetuar comparações entre espumantes (MORENO-ARRIBAS; POLO 2009).

CAPÍTULO 2

AROMATIC PROFILE OF BRAZILIAN SPARKLING WINES PRODUCED WITH CLASSICAL AND INNOVATIVE GRAPE VARIETIES*

Vinícius Caliarí^{a,b}, Vívian Maria Burin^a, Jean Pierre Rosier^b, Marilde T. Bordignon Luiz^a

^aDepartamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos CAL/CCA, Universidade Federal de Santa Catarina, Rod. Admar Gonzaga, 1346, Itacorubi, Florianópolis, SC, Brazil

^bEpagri-Estação Experimental de Videira Rua João Zardo 1660, Campo Experimental, Videira, SC Brazil

* Artigo publicado na revista Food Research International volume 62, páginas 965–973, 2014.(ISSN 0963-9969)<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2014.05.013>

Aromatic profile of Brazilian sparkling wines produced with classical and innovative grape varieties

Vinícius Caliarí^{a,b}, Vívian Maria Burin^a, Jean Pierre Rosier^b, Marilde T. Bordignon Luiz^{a*}

^aDepartamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos CAL/CCA, Universidade Federal de Santa Catarina, Rod. Admar Gonzaga, 1346, Itacorubi, Florianópolis, SC, Brazil

^bEpagri-Estação Experimental de Videira Rua João Zardo 1660, Campo Experimental, Videira, SC Brazil

*Corresponding author. Tel.: +55 (0) 48 3721 5376; fax: +55 (0) 48 3331 9943.

E-mail addresses: marilde.bordignon@ufsc.br

Abstract

This study constitutes the first characterization of Brazilian sparkling wines in terms of their aromatic compounds. The wines were produced by a traditional method with five classical varieties recognized for the production of sparkling wines (Pinot Noir, Pinot Gris, Chardonnay, Sauvignon Blanc and Riesling Renano) and five innovative varieties (Moscato Embrapa, Niagara, Villenave, Goethe and Manzoni Bianco) widely used in Brazil for the production of wine. The objective of this study was to characterize the sparkling wines in relation to their chemical composition and volatile compounds content. Of the phenolic compounds determined, the highest concentration was observed for tyrosol. In relation to volatile compounds, twenty-five compounds were determined. Isoamyl acetate was detected in high concentrations in all of the sparkling wines, particularly Moscato Embrapa ($610.7 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$) (Odor activity value OAV = 20.4), and the ethyl octanoate concentration was high in Villenave ($976.6 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$) (OAV = 195.0). High concentrations of monoterpenes, such as linalool, were observed in the Riesling Renano ($209.1 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$) (OAV=8.4) and geraniol in Moscato Embrapa ($128.6 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$) (OAV=18.6) wines. Principal component analysis and cluster analysis were carried out using the data obtained for the volatile compounds in the sparkling wines and the separation of two groups was observed, in which the innovative varieties Moscato Embrapa, Niagara and Villenave were clearly separated from the other sparkling wines. These results indicate that the innovative varieties in Brazil can present particular and differentiated characteristics related to the volatile composition, offering an alternative for the production of sparkling wines in Brazil.

Keywords: Sparkling wines; aromatic profile; innovative grape varieties; characterization.

1. Introduction

Brazilian viticulture is notable for the production of *Vitis labrusca* (*V. labruscas*) and hybrid grapes. The wines produced with these grape varieties have typical aromas and flavors which are in high demand by an important quota of Brazilian wine consumers. In contrast to traditional thinking, with regard to sparkling wines produced with these grapes, the search for differentiated products linked to regional identity has been proved to be an excellent national and international trade strategy. Notable innovative white grape varieties grown in Brazil include Moscato Embrapa, Villenave, Niagara, Goethe and Manzoni Bianco.

Moscato Embrapa is a variety with a Muscat-type flavor suitable for the production of aromatic table wines. The Villenave variety was developed in Bordeaux (INRA selection 9216) and is a Walsh Riesling cross. The wine produced from this grape has a beautiful clear yellow color, intense floral aroma, good balance of acidity and structure, and great potential for the development of aromatic white wines and sparkling wines (Schuck et al., 1999). The Niagara variety is a *V. labrusca* and is the white grape with the largest cultivation area in Santa Catarina State. It is very rustic and the wine has an aroma and taste very characteristic of the variety, which is widely accepted by the consumer (Maia ; Camargo, 2005). Goethe is a hybrid variety (87.5 % of genes from *Vitis vinifera* (*V. vinifera*) varieties and 12.5 % from *V. labrusca* varieties) exclusively cultivated in the region around Urussanga, in the south of Santa Catarina State (Ferreira-Lima, Burin, ; Bordignon-Luiz, 2013). The Manzoni Bianco variety, also known as Incrocio Manzoni 6.0.13, is a white Riesling x Pinot Blanc cross achieved by Luigi Manzoni. Agronomically, at ripeness these grapes have high levels of sugar and total acidity (Nicolini et al., 2003).

The chemical composition, principally the volatile compounds content, constitutes a factor of paramount importance in the production of high quality sparkling wines (Vannier, Brun, ; Feinberg, 1999; Pozo-Bayón et al., 2003).

The presence of volatile compounds in sparkling wine can be influenced by several factors, such as the base wine characteristics, mainly with the grape cultivar (varietal aroma), the yeasts (fermentative aroma) or the aging stage (post-fermentative aroma). Although different factors, such as the variations in winemaking technology employed in their production and other viticultural characteristics (soil, vineyard yield, etc.), can influence the sparkling wine composition, the grape

variety used in their manufacture can be considered one of the most important (Pozo-Bayón et al., 2009).

The production of sparkling wines is lower compared to that of still wines, but the economic impact of this product is very important because of its high added value. For this reason customer awareness of the quality is increasing and winemakers are constantly looking for product improvements and new products. In recent years a new market strategy in the oenological industry based on the diversification of wine production and on the exploitation of the characteristics and particularities of different varieties of grapes is emerging (Pozo-Bayón et al., 2009; 2010). The aim of this study was to produce sparkling wines with innovative varieties from Brazil (hybrid and *V. labrusca* grapes) and with classical *V. vinifera* grapes, using the traditional method (*Champenoise*), and characterize the sparkling wines according to their chemical and volatile composition. Since these innovative varieties are widely grown in southern Brazil this study seeks to add value to the local typicality and increase the economic value of these grapes.

2. Material and methods

2.1 Winemaking procedure

For the production of the sparkling wines in this study four varieties of white grape *V. vinifera* were used (Chardonnay, Pinot Gris, Riesling Renano and Sauvignon Blanc) and one red grape *V. vinifera* (Pinot Noir), denominated as classical varieties, and five white grapes hybrids and *V. labrusca* (Niagara, Moscato Embrapa, Villenave, Goethe and Manzoni Bianco) denominated as innovative varieties. All grapes were harvested from February to April 2010 at the vineyards of the Epagri Experimental Station at Videira, Santa Catarina, Brazil, The soil of this region is of the type Hapludox according to U.S.D.A. classifications and the weather of the Videira region is classified according to the Geoviticulture Multicriteria Climatic Classification System and as “Region III”, of the Winkler Regions and the base wines were produced in the microvinification laboratory at the same Experimental Station.

Each wine was produced from a single cultivar using "free run" juice allowed minimal contact with the grape skins or seeds. The wines were fermented with *Saccharomyces cerevisiae* PB2019 (Fermol Blanc-AEB Spa –Bréscia, Italy) in stainless steel and had not undergone malolactic fermentation by the end of this fermentation process. They

were cold stabilized and sulfur dioxide was added prior to bottling. For the preparation of the sparkling wines, 24 g×L⁻¹ inverted sugar syrup was added to provide 6.0 atm pressure with with *Saccharomyces cerevisiae* PB2002 (Fermol Reims Champagne AEB Spa –Bréscia, Italy) yeast and 0.7 mL×L⁻¹ bentonite solution (AEB Spa –Brescia, Italy). Wines were stored at 17°C until the secondary fermentation was completed. After 18 months of bottle-aging under lees at 10°C, the sparkling wines were riddled, disgorged and corked.

2.2 Chemical analysis

All chromatographic solvents were HPLC grade and were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl), ABTS [2,2-azino-bis(3 ethylbenzothiazoline- 6-sulphonic acid), malic acid, lactic acid and *trans*-resveratrol were purchased from Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA), (+)-catechin, (-)-epicatechin, tyrosol, tartaric acid, succinic acid and Folin-Ciocalteu were obtained from Fluka (Steinheim, Germany). Bradford reagent assay was purchased from Bio-Rad (California, USA). The other reagents used were all analytical grade.

2.3 Oenological analysis of sparkling wines

Total acidity (g×L⁻¹ tartaric acid), volatile acidity (g×L⁻¹ acetic acid), free SO₂ (mg×L⁻¹), dry extract (g×L⁻¹), ash (g×L⁻¹), residual sugar (g×L⁻¹), alcohol (% v/v) and density (20/20) were determined according to the International Organization of Vine and Wine methods (OIV, 2011).

A UV–VIS spectrophotometer (Hitachi U 2010, CA, USA) was used for all spectrophotometric analysis. The wine protein content was determined according to the Bradford method (Marchal, Seguin, ; Maujean, 1997) and the results were expressed in mg×L⁻¹. Bovine serum albumin (BSA) was used as a standard. The total phenolic content of the sparkling wines was determined using the Folin–Ciocalteu method modified by Alonso et al (2002) and the results were expressed as mg L⁻¹ of gallic acid (GAE). Color intensity was determined according to the method described by Glories (1984), by measuring the absorbance at 420, 520 and 620 nm.

2.4 Antioxidant Activity

The antioxidant activity of the wine was determined by three methods: DPPH, ABTS and FRAP. The DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) radical activity was measured through the extinction of the maximum absorption at 517 nm (Kim et al., 2002). The ABTS [2,2-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)] radical antioxidant activity was determined according to Re et al. (1999). The FRAP (ferric reducing ability of plasma) method was carried out according to Benzie and Strain (1996) with measurements taken at 620 nm. Results are expressed in Trolox equivalent antioxidant activity (mmol TEAC.L⁻¹wine).

2.5 Phenolic compounds and organic acid analysis

Chromatographic analysis was performed by high performance liquid chromatography (HPLC) using a Varian (CA, USA) liquid chromatograph, equipped with a quaternary pump (Pro Star 230), a UV-Vis detector (Pro Star 310) with the Star workstation software (v. 6.0). The column used (4.6 mm, 250 mm, 5µm particle size) was reversed-phase C18 column (Phenomenex Torrance, CA, USA).

The phenolic compounds, (-)-epicatechin, (+)-catechin, tyrosol and *trans*-resveratrol, were analyzed according to the method described by Cadahía et al., (2009) with modifications. The mobile phase A was water:acetic acid (98:2 v/v) and mobile phase B was water:acetonitrile:acetic acid, (58:40:2 v/v/v). The elutions were carried out applying a linear gradient: 0–10 min, 45% B linear; 10-20 min, 45% B isocratic; 20-30 min, 80% B linear; 30-35min, washing and re-equilibration of the column. The flow rate was 1.0 mLmin⁻¹. The sparkling wine samples were degassed for 20 minutes on a ultrasound bath (Quimis, Brazil), filtered through a modified 0.45 µm PTFE membrane filter with 13 mm of diameter (Millipore, Bedford, MA) and directly injected into the HPLC. Individual compounds were identified by comparing their retention times and spectra with those of original standards. Quantitative determinations were carried out using the standard external calibration method. The wavelengths used for the quantification were 280 nm for (-)-epicatechin, (+)-catechin, tyrosol and 306 nm for *trans*-resveratrol.

The organic acids tartaric, succinic, malic and lactic were analyzed as described by Escobal et al. (1998). Separations were carried out under isocratic conditions using a 1.2% (v/v) H₃PO₄ acid mobile phase at a

flow rate of 0.8 mLmin^{-1} and the UV-detection of organic acids was carried out at 210 nm. For the analysis, 1 mL of wine was diluted in 10 mL of ultra-pure water.

2.6 Volatile compounds extraction and determination

All sparkling wines were analyzed as described by Mateo et al (1997). A diluted (1:3) sample aliquot of 100 mL was spiked with 1-heptanol as the internal standard ($200 \mu\text{L}$ of $44 \text{ mg}\times\text{L}^{-1}$ solution in 10% ethanol), and was loaded onto a 1 g Sep-Pak C-18 reversed-phase solid-phase extraction (SPE) cartridge (Waters Corporation, Milford, MA, USA). This extract containing free volatile compounds was immediately analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) and GC-FID.

The glycoconjugates were then eluted from the cartridge with 20 mL of methanol and the eluate was concentrated to dryness using a vacuum rotavapor (Buchi R-210, Switzerland) at $35 \text{ }^\circ\text{C}$. The dried glycosidic extract obtained was dissolved in 3 mL of citrate phosphate buffer (0.2 M, pH 5). The enzymatic hydrolysis was carried out using 50 mg of an AR-2000 commercial preparation with glycosidase activity (DSM Oenology, The Netherlands) and incubation at $40 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h. After adding $200 \mu\text{L}$ of 1-heptanol ($44 \text{ mg}\times\text{L}^{-1}$ solution in 10% ethanol), glycosylated precursors were extracted follow in the previously described SPE method. The dichloromethane extract obtained was dried over anhydrous Na_2SO_4 , concentrated to $200 \mu\text{L}$ under nitrogen and kept at $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ until analysis.

The analysis was performed with a Perkin Elmer Turbo-mass Gold (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA) and a DB-WAX capillary column ($30 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}$, $0.25 \mu\text{m}$, J;W Scientific Inc., Folsom, CA, USA) (Torchio et al., 2010). The temperature program started at $35 \text{ }^\circ\text{C}$ which was held for 5 min, increasing at a rate of $2 \text{ }^\circ\text{C min}$ to $190 \text{ }^\circ\text{C}$ and $3 \text{ }^\circ\text{C min}$ to $230 \text{ }^\circ\text{C}$ which was for 5 min. The carrier gas (He) flow rate was 1 mLmin^{-1} . Injections of $1 \mu\text{L}$ were performed in split mode (1:10). The injection port temperature was $250 \text{ }^\circ\text{C}$, the ion source temperature was $240 \text{ }^\circ\text{C}$ and the interface temperature was $230 \text{ }^\circ\text{C}$ (solvent delay of 6.5 min). The detection was carried out by electron impact mass spectrometry in total ion current (TIC) mode, using an ionization energy of 70 eV. The mass acquisition range was m/z 30–330. The identification of volatile compounds was confirmed by the injection of pure standards and comparison of their retention indices (a mixture of a homologous series of C5–C28 was used) with MS data reported in the

literature and in a database. Compounds for which pure standards were not available, were identified on the basis of their mass spectra and retention indices available in the literature. Data ($\mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$) were obtained by measuring the relative peak area of each identified compound in relation to that of the added internal standard.

2.7 Odor activity value

To evaluate the contribution of a chemical compound to the wine aroma the odor activity value (OAV) was determined. OAV is an indicator of the importance of a specific compound to the aroma of a sample. It was calculated as the ratio between the concentration of an individual compound and the perception threshold described in the literature.

2.8 Statistical analysis

All analyses were carried out in triplicate for each of the two bottles of sparkling wine sample and the results expressed as mean values \pm standard deviation. The Statistica v. 11.0 (2011) (Stat Soft Inc., Tulsa, OK, USA) program was used for the analysis of variance (ANOVA), Tukey test ($p<0.05$), correlation analysis, principal component analysis (PCA) and cluster analysis.

3. Results and Discussion

3.1 Oenological analysis of sparkling wines

Table 1 shows the enological parameters of sparkling wines manufactured with different grape varieties. Significant differences between the parameters evaluated were observed for most of the sparkling wines produced with the different grape varieties. The values for total acidity, volatile acidity and free SO_2 , were below the permitted levels, indicating that the grapes were healthy and that good vinification practices were used (Boulton et al., 1996). In general, all of the parameters evaluated were within the ranges established by Brazilian regulations for sparkling wine (Brasil, 1988).

The Goethe Sparkling wine showed the highest value for the color intensity (0.97) and Pinot Noir the lowest (0.16). These values are closed to those found for Cavas sparkling wines (Pozo-Bayon et al., 2010).

Proteins are minor constituents of wine, although they greatly contribute to the quality of the product and, in fact, they are responsible for the “body” sensation. Proteins can bind volatile compounds retaining the wine aroma and also have a positive effect on foam stability (Luguera et al., 1998; Torresi, Frangipane ; Anelli, 2011). The highest values for protein content (Table 1) were obtained for the sparkling wines manufactured with the Moscato Embrapa and Niagara grapes (42.0 and 40.0 mg×L⁻¹, respectively), both innovative varieties, while the lowest content was observed in Sauvignon Blanc sparkling wine (20.3 mg×L⁻¹). The protein content observed in this study is higher than those detected by other researchers, for instance, 4.85-5.52 mg×L⁻¹ for Chardonnay sparkling wines (Cilindre et al., 2010) and 4.50-5.73 mg×L⁻¹ for Parelada sparkling wines (Pozo-Bayón, 2004).

3.2 Phenolic compounds and antioxidant activity

Phenolic compounds constitute an important factor in relation to the sensorial, color, stringency and bitterness characteristics of wines, and they are also responsible for the biochemical and pharmacological effects, such as antioxidant activity. The phenolic composition of wines varies according to many factors, mainly the grape variety and the processing conditions (Torchio et al., 2010; Chamkha et al., 2003). In this study, four of the phenolic compounds present in the grapes and sparkling wines were determined (Table 1).

Table 1. Chemical composition of Brazilian sparkling wines produced from classical and innovative grape varieties.

Parameters	Classical varieties					Innovative varieties				
	Sauvignon Blanc	Riesling Renano	Pinot Grigio	Pinot Noir	Chardonnay	Manzoni	Villenave	Moscato Embrapa	Niágara	Goethe
Total acidity (g×L ⁻¹ tartaric acid)	6.31±0.12 ^e	8.64±0.25 ^g	6.16±0.13 ^c	5.33±0.15 ^{cd}	6.39±0.12 ^e	8.49±0.13 ^g	4.36±0.15 ^g	5.26±0.25 ^c	4.88±0.14 ^b	5.56±0.17 ^d
Volatile acidity (g×L ⁻¹ acetic acid)	0.65±0.08 ^{bc}	0.40±0.09 ^{ab}	0.71±0.09 ^{bc}	0.75±0.10 ^c	0.77±0.11 ^c	0.36±0.11 ^a	0.55±0.10 ^{abc}	0.63±0.12 ^{abc}	0.57±0.12 ^{abc}	0.75±0.08 ^c
Free SO ₂ (mg×L ⁻¹)	19.2±0.2 ^b	22.4±0.3 ^c	16.0±0.3 ^a	22.4±0.2 ^c	38.4±0.4 ^f	16.0±0.2 ^a	16.0±0.3 ^a	35.2±0.2 ^e	16.0±0.4 ^a	19.2±0.4 ^b
Reduced Extract (g×L ⁻¹)	24.6±0.2 ^b	26.2±0.3 ⁱ	16.5±0.2 ^c	15.4±0.3 ^b	20.2±0.4 ^e	23.1±0.2 ^g	14.2±0.4 ^a	21.7±0.2 ^f	17.5±0.3 ^d	21.7±0.2 ^f
Ash (g×L ⁻¹)	1.35±0.02 ^{ab}	1.20±0.03 ^a	1.31±0.02 ^{ab}	1.94±0.03 ^{ef}	1.54±0.01 ^{cd}	1.24±0.05 ^a	1.75±0.03 ^{de}	1.86±0.04 ^{ef}	1.97±0.03 ^{ef}	1.98 ^{ef}
Residual sugar (g×L ⁻¹)	10.6±0.3 ^d	4.5±0.3 ^b	1.0±0.1 ^a	1.0±0.1 ^a	1.0±0.1 ^a	8.2±0.2 ^c	1.0±0.1 ^a	8.7±0.2 ^c	1.0±0.1 ^a	1.0±0.1 ^a
Alcohol (vol%)	12.9±0.2 ^g	11.2±0.3 ^d	10.5±0.2 ^b	11.4±0.2 ^d	11.8±0.1 ^e	10.8±0.2 ^c	10.8±0.3 ^c	12.3±0.4 ^f	9.1±0.2 ^a	11.4±0.4 ^d
Density (20/20)	997±1±1 ^d	997±1 ^d	992±1 ^b	990±1 ^a	992±1 ^b	997±1 ^d	991±1 ^{ab}	995±1 ^c	994±1 ^c	992±1 ^b
Protein BSA (mg×L ⁻¹)	32.3±1.1 ^d	31.8±2.0 ^d	20.0±1.1 ^b	15.6±1.5 ^a	34.1±2.3 ^{de}	20.5±1.3 ^b	28.2±0.5 ^c	42.00±2.0 ^g	40.0±1.5 ^{fg}	37.1±4.1 ^{ef}
CI	0.495±0.002 ^f	0.289±0.002 ^b	0.382±0.002 ^d	0.163±0.002 ^a	0.396±0.002 ^e	0.292±0.002 ^b	0.333±0.003 ^c	0.337±0.001 ^c	0.555±0.002 ^g	0.975±0.002 ⁱ

Table 1- Continued - Chemical composition of Brazilian sparkling wines produced from classical and innovative grape varieties.

TP (mg×L ⁻¹ GAE)	123.8±5.4 ^f	138.8±3.4 ^d	77.6±2.9 ^b	41.3±1.9 ^a	115.1±4.4 ^h	87.5±2.1 ^a	85.8±7.0 ^e	113.8±2.2 ^g	123.7±3.0 ^f	94.2±5.6 ^c
DPPH [*]	0.76±0.4 ^{bcd}	0.90±0.6 ^{cd}	0.59±0.3 ^{ab}	0.46±0.4 ^a	0.81±0.3 ^{bcd}	0.56±0.5 ^{ab}	0.63±0.4 ^{abc}	1.00±0.5 ^d	0.91±0.3 ^{cd}	0.71±0.5 ^{abc}
ABTS [*]	0.84±0.2 ^{bc}	1.06±0.4 ^{cde}	0.61±0.5 ^{ab}	0.44±0.5 ^a	0.90±0.2 ^c	0.58±0.3 ^{ab}	0.78±0.4 ^{bc}	1.24±0.4 ^e	1.20±0.8 ^{cde}	1.08±0.6 ^{de}
FRAP [*]	0.35±0.5 ^c	0.70±0.4 ^d	0.25±0.6 ^{bcd}	0.34±0.2 ^{bc}	0.38±0.6 ^{bc}	0.22±0.4 ^{ab}	0.34±0.2 ^a	1.05±0.3 ^e	0.73±0.4 ^d	0.45±0.4 ^{abc}
Tyrosol (mg×L ⁻¹)	38.0±2.0 ^e	35.2±1.5 ^d	20.3±1.0 ^b	18.6±2.0 ^a	36.0±2.0 ^d	22.6±1.9 ^c	43.6±0.5 ^f	48.0±1.1 ^g	21.3±1.5 ^b	55.3±3.1 ^h
(+)-Catechin (mg×L ⁻¹)	5.80±0.2 ^b	5.61±0.5 ^b	4.13±0.2 ^a	3.52±0.7 ^b	3.57±0.3 ^b	1.31±0.4 ^a	5.20±1.0 ^b	14.05±1.0 ^d	16.6±0.3 ^e	14.0±0.4 ^d
(-)-Epicatechin (mg×L ⁻¹)	1.56±0.5 ^b	1.23±0.3 ^a	2.15±0.2 ^d	1.86±0.2 ^c	1.43±0.15 ^b	2.64±0.3 ^c	3.30±0.8 ^f	4.53±0.5 ^g	5.70±0.7 ^h	2.36±0.5 ^{de}
<i>trans</i> -resveratrol (mg×L ⁻¹)	0.08±0.03 ^{ab}	0.10±0.10 ^{ab}	<i>nd</i> ^a	0.12±0.01 ^{ab}	0.14±0.02 ^b	0.11±0.05 ^b	0.14±0.04 ^b	0.48±0.02 ^c	<i>nd</i> ^a	0.06±0.02 ^{ab}
Tartaric acid (g×L ⁻¹)	2.2±0.2 ^{bc}	2.6±0.1 ^e	2.5±0.3 ^{de}	2.3±0.3 ^{bcd}	2.3±0.1 ^{bcd}	2.5±0.3 ^{de}	2.0±0.2 ^b	2.4±0.4 ^{cde}	2.6±0.3 ^e	1.7±0.2 ^a
Malic acid (g×L ⁻¹)	4.5±0.1 ^b	4.8±0.2 ^{cd}	5.1±0.1 ^{ef}	4.9±0.3 ^{de}	4.6±0.3 ^{bc}	5.2±0.2 ^f	6.3±0.4 ^h	3.6±0.1 ^a	6.0±0.3 ^h	4.4±0.4 ^b
Succinic acid (g×L ⁻¹)	1.4±0.1 ^a	1.4±0.2 ^a	1.3±0.3 ^a	1.4±0.1 ^a	1.3±0.3 ^a	1.3±0.4 ^a	1.2±0.2 ^a	1.7±0.1 ^b	1.9±0.2 ^{bc}	2.1±0.2 ^c

The results are expressed as means ± standard deviation with three replicates for each of two bottles of a sparkling wine sample.

Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$) between samples.

CI: color intensity index. TP: total phenolics.

* Antioxidant activity expressed as Trolox equivalents (mmol TEAC/L wine).

The major phenolic compound present was tyrosol, with values ranging from 18.6 to 55.3 $\text{mg}\times\text{L}^{-1}$ in the sparkling wine produced from Pinot Noir and Goethe grapes respectively. This compound is a product of the fermentation (tyrosine deamination), and has been shown to behave as a multi-targeted bio-active compound, as well as a potent antioxidant associated with the beneficial effects of wines (Fernández-Mar et al., 2012).

In relation to the flavanol content, which has an important influence on the stringency and color of wines (González-Manzano, Rivas-Gonzalo, ; Santos-Buelga, 2004; Castillo-Muñoz et al., 2010), it was observed that the (+)-catechin values ranged from 1.31 to 16.6 $\text{mg}\times\text{L}^{-1}$ in the Riesling Renano and Pinot Noir wines, respectively, and (-)-epicatechin ranged from 1.23 to 5.70 $\text{mg}\times\text{L}^{-1}$ in the Riesling Renano and Niagara wines, respectively. The same flavanols were also detected in other sparkling wines with similar levels for classical varieties, such as Chardonnay (0.71 to 2.2 $\text{mg}\times\text{L}^{-1}$) and Pinot Noir (0.31-4.90 $\text{mg}\times\text{L}^{-1}$) (Chamkha et al., 2003; Ibern-Gomez et al., 2000). Another important phenolic compound is *trans*-resveratrol, which is found in the seeds and skin of grapes. This compound is responsible for many health-promoting properties including antioxidant activity, cardioprotective capacity, anticancer, neuroprotective, anti-aging and antidiabetic activity (Fernández-Mar et al., 2012). In this study, it was observed that the highest concentration of *trans*-resveratrol was obtained for the Moscato Embrapa sparkling wine (0.48 $\text{mg}\times\text{L}^{-1}$) and this compound was not detected in Pinot Gris and Niagara sparkling wines. The concentration of *trans*-resveratrol was similar to that reported in sparkling wines produced from Chardonnay grapes (0.08-0.10 $\text{mg}\times\text{L}^{-1}$) and Pinot Noir (0.08-0.16 $\text{mg}\times\text{L}^{-1}$) (Chamkha et al., 2003).

In the literature, there are few reports on studies in which the antioxidant capacity of sparkling wine was determined. In this study, the antioxidant activity of 10 Brazilian sparkling wines was determined and no difference was observed between the sparkling wines produced with classic and innovative varieties. In general, the antioxidant capacity of sparkling wines is close to those observed by Stefenon et al., (2010) for sparkling wines produced by the classical method and Jordão et al., (2010) for commercial Portuguese sparkling wines produced from *Bairrada* Appellation of Origin with white and red grape varieties cultivated in this region the sparkling wines elaborated with red grape varieties showed highest antioxidant activity than white ones.

According to the results obtained for the chemical composition of the sparkling wines reasonable to good correlations between the

phenolic composition, protein content and antioxidant activity were found (DPPH, ABTS and FRAP methods). A positive and significant ($p < 0.05$) correlation was noted between the total phenolic content and antioxidant activity for the three methods, the highest value being obtained for the ABTS method ($R = 0.860$), followed by the DPPH method ($R = 0.760$). In relation to the individual phenolic compounds, (+)-catechin showed the highest correlation with antioxidant activity on applying the ABTS method ($R = 0.820$).

The values obtained for total proteins were also strongly correlated with the antioxidant activity, a strongest positive correlations being observed on applying the ABTS ($R = 0.980$) and DPPH ($R = 0.910$) methods and the lowest with the FRAP method ($R = 0.770$), revealing that the wines with higher levels of total proteins had higher antioxidant capacity. Some authors have established the contribution of the yeast cell wall components to the antioxidant activity and the biomolecules of total proteins to the antioxidant activity of sparkling wines, with good correlations being reported. (Gallardo-Chacón et al., 2010; Rodriguez-Nogales et al., 2012). Proteins and glucans are considered the principal fractions responsible for yeast wall antioxidant activity (Jaehrig et al., 2007, 2008). In particular, thiol groups from denatured proteins could have an important role in the antioxidant effect of yeast cell wall (Jaehrig et al., 2007). Rodriguez-Nogales et al. (2012) observed an important influence of the levels of neutral polysaccharides and total proteins on the antioxidant activity of sparkling wines.

3.3 Volatile compounds

Twenty-five volatile compounds present in the sparkling wines manufactured with traditional and innovative varieties were quantified and separated into their chemical classes (esters, monoterpenoids, alcohols and medium fatty acids) (Table 2). In order to assess the influence of the compounds studied on overall wine aroma odour activity value (OAV) was calculated, only compounds with OAV greater than 1 contribute individually to the wine aroma (Vilanova et al., 2010; Guth, 1997). This is the first characterization of the main odorants of sparkling wines manufactured with these innovative varieties and, to the best of our knowledge, the first characterization of odorants in Brazilian sparkling wines.

The acetate esters are derived from the reaction of acetyl-CoA with higher alcohols formed by the degradation of amino acids or carbohydrates (Perestrelo et al., 2006)

The isoamyl acetate (3-methyl-1-butyl acetate), with a fruity odor of “banana”, was found in high concentrations in sparkling wines manufactured with the innovative varieties, principally with Moscato Embrapa ($610.7 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$), with an OAV of 20.4, which represents a concentration 20 times over its odor threshold. In addition, the Villenave and Niagara sparkling wines also contained high concentrations of isoamyl acetate, 393.6 and $183.4 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$ with OAVs of 13.1 and 6.1, respectively.

One class of compounds which is very important in relation to the sensorial characteristics of wines are esters, the ethyl esters of the fatty acids being strongly related to the wine aroma, giving fruity and floral notes (Ferreira et al., 1995). These are produced enzymatically during the yeast fermentation and from the ethanolysis of acyl-CoA which is formed during fatty acids synthesis or degradation. The concentration of these compounds is dependent on several factors including the yeast strain, fermentation temperature, aeration degree and sugar contents (Perestrello et al., 2006). It was observed that the sparkling wine produced with Moscato Embrapa, an innovative variety, showed the highest concentration of ethyl hexanoate $841.6 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$ (OAV = 60.1), followed by Villenave $563.3 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$ (OAV =40.2) and Niagara $489.8 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$ (OAV = 35.0) varieties. These compounds are responsible for the aromatic notes of green apple in the wines. Another ethyl ester present in the sparkling wines was ethyl octanoate, which confers the odor descriptor of pineapple. All sparkling wines evaluated showed high values for this compound and the highest levels were observed for the sparkling wines of Villenave and Moscato Embrapa, with 976.6 and $954.4 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$ and OAVs of 195.0 and 190.9, respectively. The concentrations of ethyl decanoate (grape aroma) and 2-phenylethyl acetate (rose aroma) found in the sparkling wines are below the odor threshold values for these compounds, although some studies show that even at low concentrations these compounds produce an additive or even synergic effect (Genovese et al., 2013).

In the aroma of white wines, monoterpenes play an important role, this being a group of flavor compounds characteristic of specific grapes used for wine production. These compounds are responsible for the floral and fruity aromas associated with the primary aroma of the wines. In some white wines, such as Muscat and Gewurtztraminer, they are among the key odorants and their concentrations can be several $\text{mg}\times\text{L}^{-1}$. According to Bordiga et al., (2013) the monoterpenes present in wines can be naturally converted to oxides (derivatives of corresponding pyranic and furanic forms) in the bottle. The main monoterpenes

identified in this study were linalool, hotrienol, α -terpineol, citronellol, geraniol and the oxide forms of linalool. For all of the sparkling wines the linalool concentrations were over the odor threshold value, particularly in the case of Riesling Renano the highest concentration with $209.1 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$ and OAV of 8.4. For citronellol, only the sparkling wines of Moscato Embrapa and Niagara had OAVs over 1 with concentrations of 22.5 and $25.6 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$ and OAVs 1.2 and 1.4, respectively. The sparkling wines produced from Riesling Renano, Chardonnay, Villenave and Moscato Embrapa grapes had geraniol concentrations above the odor threshold value and the highest concentration was in Moscato Embrapa $128.6 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$ (OAV = 18.6).

Another class of fermentative volatile compounds is the higher alcohols, which are composed mainly of *n*-alcohols with a chain length of C6. Higher alcohols can be synthesized by yeast through either the anabolic pathway from glucose or the catabolic pathway from their corresponding amino acids (valine, leucine, *iso*-leucine and phenylalanine). Consequently, they are released to the medium as secondary products of yeast metabolism, and they are responsible for the secondary or 'fermentative' aroma of wines. The compound 2-phenyl ethanol was the major aromatic compound measured in these sparkling wines, with values ranging from $2990 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$ to $22561 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$, in Pinot Noir and Niagara, respectively. According to other reports in the literature, the sparkling wines made with Muscat grapes also contain a high concentration of 2-phenyl ethanol ($22370 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$) (Bordiga et al., 2013) and Macabeo, Xarel-lo and Parellada have values between 16871 and $20578 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$ (Torrens et al., 2010). Thus, 2-phenyl ethanol may contribute to the aroma of sparkling wines with rose and sweet notes. In this study, the 2-phenyl ethanol concentrations in the Villenave, Sauvignon Blanc, Riesling Renano and Niagara sparkling wines were above the odor threshold value (OAV>1). Other alcohols characterized by "vegetal" and "herbaceous" notes, such as 1-hexanol and *cis* and *trans* 3-hexenol, which are well known to be formed by enzyme action in the pre-fermentation stage, showed concentrations below of the odor threshold value for all of the sparkling wines evaluated.

The contribution of fermentative sulfur compounds to the aroma of wine is considered to be very important, in particular to explain off-flavors. These compounds can interact with the main flavor and contribute to the wine aroma complexity (Mestres, Busto ; Guasch, 2000; Fedrizzi et al., 2010). Recently, particular attention has been paid to understanding the possible positive contributions to wine quality of these compounds when present in concentrations lower than or close to

their threshold values. In this study, the content of 3-methylthio-1-propanol (methionol), which is responsible for a cooked and cabbage note, was determined and it was observed that none of the sparkling wines had values above the odor threshold value, the lowest value being $18.1 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$ for Pinot Noir and the highest $228.3 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$ for the innovative Goethe variety.

In order to identify correlations between the volatile compounds detected in the sparkling wines, correlation analysis (R) was carried out. Significant positive correlations ($p < 0.05$) were observed between isoamyl acetate and ethyl octanoate ($R = 0.73$), ethyl hexanoate ($R = 0.88$), citronellol ($R = 0.73$) and geraniol ($R = 0.81$). Positive correlations were also observed between esters and their precursors (e.g. ethyl hexanoate) and with the precursor hexanoic acid ($R = 0.92$) and between ethyl octanoate and octanoic acid ($R = 0.93$).

Table 2. Volatile compounds ($\square \times \text{g} \times \text{L}^{-1}$) of Brazilian sparkling wines manufactured with different grape varieties (classical and innovative varieties).

	Classical varieties						Innovative varieties						OT ($\mu\text{g} \times \text{L}^{-1}$) [*]
	Sauvignon Blanc	Riesling Renano	Pinot Gris	Pinot Noir	Chardonnay	Manzoni Bianco	Villanave	MoscatoE mbrapa	Niagara	Goethe	Aroma descriptor		
<i>Esters</i>													
Isoamyl acetate	60.5 $\pm 10.9^a$	36.0 $\pm 3.4^a$	112.9 $\pm 16.1^{ab}$	37.1 $\pm 9.7^a$	67.9 $\pm 12.1^b$	43.9 $\pm 9.1^a$	393.6 $\pm 34.9^c$	610.7 $\pm 35.8^d$	183.4 $\pm 31.9^b$	107.7 $\pm 19.7^{ab}$	Fruity (Banana)	30.0(1)	
Ethyl-hexanoate	192.8 $\pm 16.1^a$	434. $\pm 24.6^c$	306.8 $\pm 18.9^b$	154.1 $\pm 17.0^a$	417.8 $\pm 12.6^c$	297.4 $\pm 33.5^b$	563.3 $\pm 16.4^d$	841.6 $\pm 29.3^e$	489.8 $\pm 28.1^{cd}$	320.5 $\pm 14.5^b$	Fruity (Green apple) Floral	14.0(2)	
Ethyl octanoate	221.6 $\pm 8.2^b$	685. $\pm 7.2^d$	472.3 $\pm 15.7^c$	59.8 $\pm 6.9^a$	674.4 $\pm 11.5^d$	454.4 $\pm 6.6^c$	976.6 $\pm 14.5^f$	954.4 $\pm 32.1^f$	754.2 $\pm 14.3^e$	512.7 $\pm 7.7^c$	Fruity (Pineapple)	5.0(2)	
Ethyl-decanoate	58.4 $\pm 2.5^{bc}$	76.4 $\pm 7.1^{de}$	51.1 $\pm 2.2^b$	14.2 $\pm 2.3^a$	81.9 $\pm 7.5^c$	66.9 $\pm 2.9^{cd}$	102.2 $\pm 2.8^e$	81.2 $\pm 9.6^{de}$	93.3 $\pm 10.3^{fg}$	88.8 $\pm 4.2^{ef}$	Oily/Fruity (Grape)	200.0(2)	
2-Phenyl acetate	15.6 $\pm 1.5^{bc}$	13.3 $\pm 2.4^b$	24.0 $\pm 3.6^c$	2.2 $\pm 1.3^a$	43.1 $\pm 1.8^b$	10.7 $\pm 3.4^b$	107.1 $\pm 15.3^f$	109.0 $\pm 12.3^f$	189.2 $\pm 15.7^g$	71.4 $\pm 4.6^e$	Rose	250.0(2)	
<i>Sum Esters</i>	548.5	1214.7	967.4	267.4	1285.1	873.3	2142.8	2569.9	1713.9	1098.1			
<i>Terpenes</i>													
Linalool Oxide A (<i>trans</i> -furan)	4.3 $\pm 0.3^e$	3.1 $\pm 0.2^c$	3.7 $\pm 0.2^d$	0.7 $\pm 0.1^a$	1.7 $\pm 0.1^b$	3.9 $\pm 0.6^d$	3.2 $\pm 0.1^c$	3.0 $\pm 0.4^c$	1.8 $\pm 0.1^b$	2.0 $\pm 0.3^b$	Flower	65.000(3)	
Linalool Oxide B (<i>cis</i> -furan)	3.7 $\pm 0.6^b$	5.0 $\pm 0.3^b$	4.3 $\pm 0.1^b$	2.0 $\pm 0.2^a$	3.6 $\pm 0.2^a$	3.6 $\pm 0.7^a$	4.2 $\pm 0.5^b$	3.2 $\pm 0.3^a$	104.4 $\pm 3.9^c$	8.5 $\pm 0.3^b$	Flower	7.000(3)	
Linalool Oxide C (<i>cis</i> -pyran)	0.8 $\pm 0.1^a$	2.5 $\pm 0.5^{bc}$	1.3 $\pm 0.2^a$	0.9 $\pm 0.1^a$	1.6 $\pm 0.4^b$	1.4 $\pm 0.3^b$	2.6 $\pm 0.2^{bc}$	3.4 $\pm 0.5^{bc}$	8.4 $\pm 1.2^d$	4.1 $\pm 0.6^c$	Flower	n.f.	
Linalool Oxide D (<i>trans</i> -pyran)	0.8 $\pm 0.2^{ab}$	0.9 $\pm 0.1^{ab}$	0.5 $\pm 0.1^a$	0.3 $\pm 0.1^a$	1.7 $\pm 0.2^{bc}$	0.9 $\pm 0.1^{ab}$	2.0 $\pm 0.3^c$	2.8 $\pm 0.6^d$	3.9 $\pm 0.9^e$	5.0 $\pm 0.3^f$	Flower	n.f.	
Linalool	184.3 $\pm 17.3^e$	209.1 $\pm 19.8^f$	179.2 $\pm 15.6^e$	42.2 $\pm 2.7^b$	111.3 $\pm 9.8^d$	91.4 $\pm 2.7^c$	95.4 $\pm 1.4^c$	169.6 $\pm 28.0^e$	75.3 $\pm 12.3^b$	82.5 $\pm 23.5^{bc}$	Flower/Fruity/Muscat	25.0(2)	
Hotrienol	39.4 $\pm 2.6^{bc}$	113.0 $\pm 3.8^f$	36.5 $\pm 2.9^b$	10.5 $\pm 1.03^a$	40.9 $\pm 2.8^{bc}$	89.9 $\pm 12.3^c$	49.8 $\pm 4.3^c$	68.4 $\pm 4.8^d$	115.4 $\pm 5.7^f$	52.9 $\pm 5.6^c$	Hyacinth	110.0(4)	
α -Terpineol	24.9 $\pm 2.1^b$	66.6 $\pm 7.9^d$	51.0 $\pm 5.3^b$	9.5 $\pm 1.5^a$	30.6 $\pm 2.3^b$	33.7 $\pm 6.3^b$	54.2 $\pm 3.6^d$	97.1 $\pm 8.4^e$	55.1 $\pm 5.3^d$	140.1 $\pm 20.3^f$	Oil, anise	250.0(2)	

Citronellol	10.7 ±1.2 ^c	5.9 ±1.1 ^{ab}	6.9 ±1.3 ^b	5.4 ±1.0 ^{ab}	5.1 ±1.3 ^{ab}	3.6 ±1.2 ^{ab}	17.1 ±2.5 ^d	22.5 ±2.6 ^e	25.6 ±1.8 ^e	2.7 ±1.0 ^a	Citronella/ Linden/Clove	18(4)
Nerol	63.2 ±2.3 ^e	51.8 ±3.6 ^d	41.5 ±4.2 ^d	15.5 ±2.5 ^a	41.8 ±2.6 ^c	115.6 ±9.3 ^f	46.1 ±3.4 ^{cd}	89.4 ±5.3 ^f	27.2 ±2.7 ^b	13.4 ±2.4 ^a	Sweet/Flower	400(4)
Geraniol	9.1 ±3.1 ^a	43.8 ±6.2 ^c	11.3 ±2.5 ^a	11.1 ±3.6 ^a	53.1 ±2.8 ^d	8.7 ±2.3 ^a	45.1 ±6.8 ^c	128.6 ±10.3 ^e	29.6 ±4.3 ^b	6.1 ±1.2 ^a	Geranium	30(2)
<i>Sum Terpenes</i>	341.2	501.7	336.2	98.1	191.4	352.7	320.7	588.1	447.7	320.3		
<i>Alcohols</i>												
Benzylalcohol	40.8 ±8.6 ^b	51.6± 3.6 ^b	39.1 ±5.4 ^b	33.5 ±4.8 ^{ab}	48.0 ±3.5 ^b	18.3 ±2.1 ^a	69.8 ±10.3 ^c	95.9 ±4.6 ^d	164.5 ±12.3 ^e	81.0 ±4.0 ^{cd}	Fruity (blackberry)	620(3)
2-Phenylethanol	19178 ±156.4 ^g	14415.9 ±165.2 ^f	12592.5 ±123.1 ^e	2990.5 ±163.8 ^a	10048.8 ±123.5 ^{cd}	8843.8 ±147.6 ^c	18522.8 ±250.3 ^g	11824.2 ±162.7 ^e	22.561 ±358 ^d	10137.6 ±143.1 ^d	Honey/Flower/ Woody	14000(3)
Hexan-1-ol	364.0 ±16.9 ^{bc}	387.8 ±19.2 ^{cd}	1116.4 ±46.1 ^g	644.8 ±17.5 ^f	507.6 ±71.7 ^{de}	536.8 ±60.7 ^{ef}	1291.4 ±75.2 ^h	1457.1 ±63.2 ^f	224.3 ±14.3 ^{ab}	457.7 ±14.6 ^{de}	Vegetative/ Grass cut	8000.0(1)
<i>trans</i> -3-Hexenol	20.2 ±2.2 ^c	50.1 ±3.6 ^c	34.1 ±1.4 ^d	3.8 ±1.2 ^a	10.4 ±1.6 ^{abc}	8.8 ±1.9 ^{ab}	17.4 ±1.7 ^{bc}	45.9 ±4.1 ^{de}	51.8 ±4.9 ^e	14.5 ±0.7 ^{abc}	Herbaceous	n.f.
<i>cis</i> -3-Hexenol	18.2 ±1.5 ^{abc}	14.2 ±1.5 ^{ab}	15.4 ±2.4 ^{ab}	3.5 ±0.4 ^a	18.2 ±2.3 ^{abc}	33.9 ±2.7 ^c	22.9 ±2.0 ^{bc}	139.5 ±10.2 ^d	124.2 ±3.9 ^d	31.2 ±2.1 ^{bc}	Herbaceous	400.0(1)
<i>Sum Alcohols</i>	19621.2 ^f	14919.7 ^e	13798 ^d	3676.6 ^a	10632.4 ^b	9433 ^b	18996.7 ^f	13397.2 ^d	24358.7 ^g	10722.3 ^c		
<i>Acids</i>												
Octanoic acid	1.252.00 ±80 ^b	3359.3 ±87.8e	2613.4 ±82.1d	377.5 ±60.2a	3536.3 ±78.6f	2082.3 ±95.1c	4935.8 ±75.6h	4190.9 ±74.3g	5116.6 ±85.4h	2.611.6 ±76.5d	Cheese	500.0(1)
Hexanoic acid	737.9 ±80.3 ^a	2168.2 ±132 ^d	1534.6 ±68.3 ^c	927.4 ±75.2 ^a	2191.7 ±124.3 ^d	1246.3 ±74.6 ^b	2870.2 ±150.0 ^e	3266.9 ±138.5 ^f	2991.3 ±149.6 ^e	1580.1 ±85.9 ^c	Rancid	420.0(1)
Decanoic acid	213.5 ±15.6 ^{ab}	324.0 ±21.5 ^b	225.7 ±12.4 ^{abc}	62.9 ±10.5	400.3 ±19.5 ^f	243.4 ±23.8 ^{bc}	475.6 ±36.1 ^g	249.8 ±16.8 ^e	441.7 ±32.4 ^{fg}	194.4 ±17.5 ^a	Rancid	1000(1)
<i>Sum Acids</i>	2203.4 ^b	5851 ^e	4372.7 ^d	1367.8 ^a	6127 ^e	3572 ^e	8280 ^g	7705 ^f	9043 ^g	4385 ^d		
<i>Other</i>												
Methionol	65.9 ±8.9 ^{sd}	89.6 ±11.3 ^e	71.0 ±9.7 ^{sd}	18.1 ±6.3 ^a	131.4 ±14.6 ^f	61.8 ±8.5 ^c	74.8 ±10.3 ^{cd}	138.3 ±15.2 ^f	156.3 ±21.3 ^g	228.3 ±18.6 ^h	Cooked cabbage	1500.0(4)

The results are expressed as means ± standard deviation with three replicates for each of the two bottles of sparkling wine sample.

Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$) between samples.

* Reference from which the value was taken is given in brackets. (1) The matrix was a 10% water/ethanol solution (Guth, 1997); (2) The matrix was an 11% water/ethanol solution containing 7 g L⁻¹ glycerol and 5 g L⁻¹ tartaric acid, with the pH adjusted to 3.4 with 1 M NaOH (Ferreira, Lopez ; Cacho, 2000); (3) The matrix was a 10% water/ethanol solution at pH 3.2 (Ferreira, Lopez ; Aznar, 2002); (4) (Ribèreau-Gayon et al, 2006).

The evaluation of Brazilian sparkling wines produced from classical and innovative varieties was carried out by data analysis using multivariate techniques in order to obtain additional information regarding the influence of the grape variety on the aromatic composition of sparkling wines. Separation was obtained using principal component analysis (PCA) (Fig. 1) and cluster analysis (Fig. 2) performed using the volatile compounds data for the sparkling wines (Table 2).

Through the PCA (Fig 1) it was possible to observe that the two principal components explain around 66 % of the total data variability. The first principal component (PC1) that explained most of the total variability of the data (50.2 %) was strongly correlated with hexanoic acid, octanoic acid, ethyl octanoate and ethyl hexanoate, and showed in all cases factor loadings greater than 0.90. Based on the PCA results, there was a separation along the first component, where the sparkling wines manufactured with the innovative varieties Niagara, Villenave and Moscato Embrapa were groups separately from the other varieties. This finding can be explained considering that Niagara is a *V. labrusca* variety and Villenave and Moscato Embrapa are hybrid grapes obtained from the crossing of *V. vinifera* and *V. labrusca* varieties. However, it was observed that the sparkling wines of Goethe and Manzoni Bianco, both innovative varieties, were grouped together with the sparkling wines produced with the classical varieties (*V. viniferas*). This approximation can be attributed to the fact that the Goethe variety, despite being a hybrid, has only 12.5% of *V. labrusca*, while Manzoni Bianco originated from the crossing of two varieties of *V. viniferas*. In relation to the volatile composition of the sparkling wines, it was observed that the Villenave and Moscato Embrapa sparkling wines showed strong and positive correlations with the chemical classes ethyl ethers and monoterpenes, while the sparkling wine produced from Niagara grapes showed a strong correlation with linalol oxide (forms D, B and C), which is responsible for floral and fruity aromas.

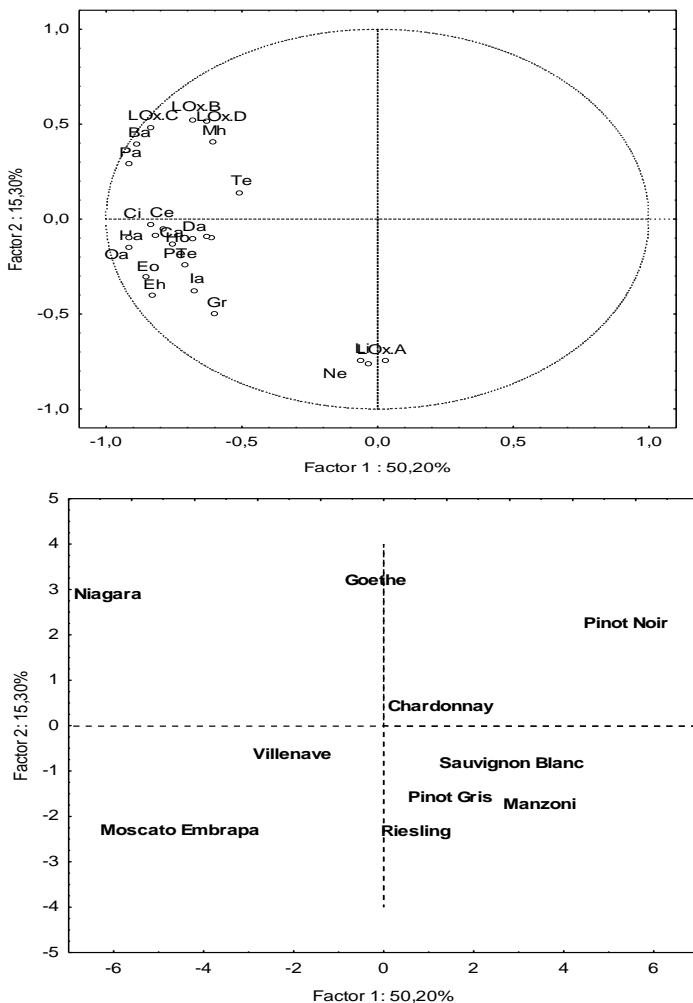


Fig. 1. Principal Components Analysis (PCA) based on the results for volatile compounds in Brazilian sparkling wines. Ia, Isoamyl acetate; Eh, Ethyl hexanoate; Eo, Ethyl octanoate; Ed, Ethyl decanoate; Pa, 2-Phenylethyl acetate; Li, Linalool; Lox.A, Linalool Oxide A (*trans*-furan); LOx.B, Linalool Oxide B (*cis*-furan); LOx.C, Linalool Oxide C (*cis*-pyran); LOx.D, Linalool Oxide D (*trans*-pyran); Ho, Hotrienol; Te, α -Terpineol; Ci, Citronellol; Ne, Nerol; Gr, Geraniol; Ba, Benzyl alcohol; Pe, 2-Phenyl ethanol; Ha, Hexan-1-ol; Ce, *cis*-3-Hexenol; Tr, *trans*-3-hexenol; Oa, Octanoic acid; Ha, Hexanoic acid; Da, Decanoic acid; Mn, Methionol.

Cluster analysis was carried out by the Ward's method (Fig. 2) and a graphical representation was presented in the form of a dendrogram, where the separation criterion was the Euclidean distance (%). It was possible to clearly observe the formation of two homogenous groups, which is consistent with the PCA results (Fig. 1). One group comprised the sparkling wines manufactured with the innovative varieties Niagara, Villenave and Moscato Embrapa and the other group the sparkling wines manufactured with the traditional varieties and the sparkling wines manufactured with the innovative grape varieties Manzoni Bianco and Goethe.

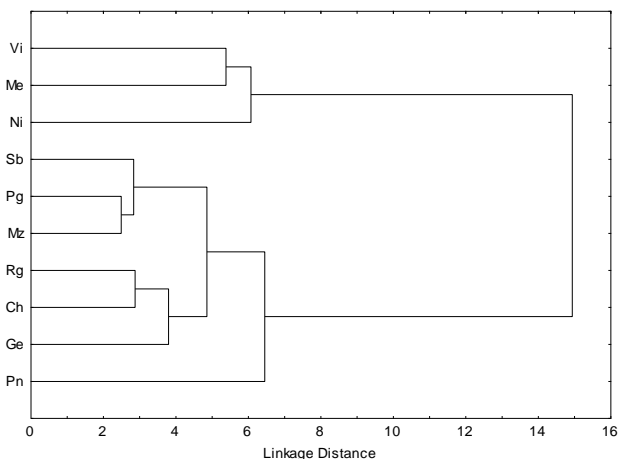


Fig. 2. Dendrogram of cluster analysis based on the results for volatile compounds present in Brazilian sparkling wines.

Vi, Villenave; Me, Moscato Embrapa; Ni, Niagara; Sb, Sauvignon Blanc; Pg, Pinot Gris; Mz, Manzoni Bianco; Rg, Riesling Renano; Ch, Chardonnay; Ge, Goethe; Pn, Pinot Noir.

4. Conclusions

In this study, it was verified that the grape variety has a strong effect in the manufacture of sparkling wines. The sparkling wines produced from the innovative varieties contained a high concentration of esters, particularly in the case of Moscato Embrapa and Villenave, where isoamyl acetate, ethyl hexanoate, ethyl octanoate, linalool, octanoic acid and hexanoic acid had high OAVs.

The multivariate (PCA) analysis of the volatile compounds data for the sparkling wines showed a clear separation between the sparkling

wines manufactured with the innovative grape varieties Villenave, Moscato Embrapa and Niagara and the sparkling wines manufactured with the classical grape varieties and the two innovative varieties Goethe and Manzoni Bianco. The same result was also obtained in the cluster analysis, which showed the formation of two homogeneous groups.

These results indicate that the innovative varieties in Brazil can provide particular and differentiated characteristics, mainly those related to the volatile composition, offering an alternative for the production of Brazilian sparkling wines.

The data reported herein are based on a single crop and future research is needed to evaluate the influence of the crop on the data.

CAPÍTULO 3

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE ELABORAÇÃO TRADICIONAL, CHARMAT E ASTI NA COMPOSIÇÃO VOLÁTIL DE ESPUMANTES MOSCATO GIALLO

Vinícius Caliarí^{a,b}, Carolina Pretto Panceri^a, Jean Pierre Rosier^b, Marilde T. Bordignon Luiz^a

^aDepartamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos CAL/CCA, Universidade Federal de Santa Catarina, Rod. Admar Gonzaga, 1346, Itacorubi, Florianópolis, SC, Brasil

^bEpagri-Estação Experimental de Videira Rua João Zardo 1660, Campo Experimental, Videira, SC Brasil

* Artigo submetido em 21/07/2014

Aceito para publicação 18/11/2014

LWT - Food Science and Technology ISSN: 0023-6438

Manuscript Number: LWT-D-14-01180R1

Title: Effects of the Traditional, Charmat and Asti methods of production on the volatile composition of Moscato Giallo sparkling wines

Article Type: Research Article

Resumo

O objetivo deste estudo foi caracterizar a composição volátil de vinhos espumantes da variedade Moscato Giallo elaborados por três diferentes métodos: Tradicional, Charmat e Asti. A composição fenólica e atividade antioxidante *in vitro* dos espumantes também foram investigadas. Os espumantes foram elaborados a partir do mesmo mosto de uva conforme o protocolo de cada método de elaboração e a composição volátil foi determinada através de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID) e espectrometria de massas (CG-MS). Os espumantes elaborados pelo método Tradicional apresentaram a maior concentração de compostos voláteis, sendo que os espumantes elaborados pelo método Asti apresentaram a menor concentração. O álcool superior 2-fenil-etanol foi o composto volátil encontrado em maior concentração tanto para os espumantes elaborados pelo método Tradicional como Charmat e Asti ($6118,1 - 8226,6 \mu\text{g L}^{-1}$). O éster octanoato de etila, foi encontrado em elevadas concentrações em todos os espumantes analisados, principalmente para o espumante elaborado pelo método Tradicional ($1229,2 \mu\text{g L}^{-1}$). Em relação aos terpenos analisados, linalol e α -terpeniol apresentaram as maiores concentrações e seus teores contribuíram significativamente para as características aromáticas dos espumantes (valor de atividade olfativa, OAV > 4). O efeito do método de elaboração na composição volátil dos espumantes Moscato Giallo foi confirmado pela análise multivariada de componentes principais, a qual separou os espumantes em três grupos distintos conforme método de elaboração utilizado. Esses resultados indicam que o método utilizado na elaboração dos espumantes influencia significativamente na composição volátil do produto final.

Palavras-Chave: Espumantes, Asti, Charmat, Tradicional, Moscato Giallo, Composição volátil.

1. Introdução

Espumantes são vinhos que apresentam como característica principal a presença de gás carbônico (CO₂), o qual provém de um processo de fermentação alcoólica que é realizado em recipientes fechados (garrafas ou tanques) para a incorporação do gás (Pueyo; Martínez-Rodríguez, 2009; Bordiga et al., 2013). Os espumantes podem ser elaborados por diferentes métodos: Tradicional (*Champenoise*), Charmat e Asti, e por isso podem apresentar composição química e características sensoriais distintas (Jackson, 2008; Torresi; Stefenon; Colombo; Bonesi; Marzarotto; Vanderlinde; Salvador; Henriques, 2010; Frangipane; Anelli, 2011).

Quando os espumantes são elaborados pelo método Tradicional ou pelo método Charmat a fermentação alcoólica ocorre em duas etapas. A primeira etapa consiste na elaboração do vinho base, a segunda é a fermentação alcoólica do vinho base que pode ocorrer em garrafas (método Tradicional) ou em autoclaves (método Charmat) para incorporação do CO₂ (Pueyo; Martínez-Rodríguez, 2009). O método Asti é uma versão modificada do método Charmat, no qual as uvas são colhidas, esmagadas e prensadas, e o mosto obtido é filtrado e fermentado, sendo que a fermentação alcoólica é realizada em autoclaves fechadas, para incorporação do CO₂, até que o teor alcoólico desejado seja alcançado (Bordiga et al., 2013). No Brasil, espumantes elaborados pelo método Asti são denominados de '*Moscatel Espumante*' e devem apresentar teor alcoólico entre 7,0 e 10,0% em volume e concentração mínima de açúcar residual igual a 20,0 g L⁻¹ (BRASIL, 1988).

A composição volátil é um fator importante na qualidade dos vinhos espumantes, pois está relacionada com a qualidade sensorial do produto e consequentemente com a aceitabilidade pelos consumidores (Vannier, Brun, ; Feinberg, 1999; Pozo-Bayón et al., 2003). A composição volátil dos vinhos espumantes pode ser influenciada por fatores como: método de elaboração empregado, variedade de uva utilizada, produção do vinho base, espécie de levedura utilizada e período de contato com as borras (Puig-Deu; Lopez-Tamames; Buxaderas; Torre-Boronat, 1999; Hidalgo; Pueyo; Pozo-Bayón; Martínez-Rodríguez, 2004; Pozo-Bayón; Martínez-Rodríguez; Pueyo; Moreno-Arribas, 2009). Entre os fatores que influenciam a composição volátil de vinhos espumantes, o método de elaboração é considerado uma etapa determinante quanto à qualidade sensorial do vinho. Espumantes elaborados pelos métodos Tradicional

ou Charmat apresentam uma composição volátil característica (*post-fermentative aroma*) resultante da etapa de envelhecimento com as borras de leveduras (Pozo-Bayón et al., 2003; Pozo-Bayón; Martínez-Rodríguez; Pueyo; Moreno-Arribas, 2009), enquanto espumantes elaborados pelo método Asti, podem apresentar composição volátil com as características da variedade da uva (aroma varietal) (Bordiga et al., 2013).

A variedade de uva Moscato Giallo é tradicional da região do Trentino na Itália, pertence ao grupo de variedades com aroma moscatado e, na Itália é utilizada para elaboração de vinhos tranquilos e licorosos (Chemolli et al. 2011). No Brasil esta uva atinge boa maturação e produz um vinho branco de cor amarelo palha com agradável aroma e sabor da uva moscato (Giovannini; Manfroi, 2009). O aroma de uvas como a Moscato Giallo é conferido principalmente pela presença de terpenos e terpenóides em vários estágios de oxidação (Schievano et al., 2013; Bordiga et al., 2013).

O avanço da vitivinicultura brasileira nos últimos anos tem se baseado na diversificação do setor, como produção de vinhos de alto valor agregado como os espumantes. E visando atender as expectativas dos consumidores as empresas estão constantemente buscando novas variedades e processos adequados de produção de espumantes (Caliari et al. 2014). Sabe-se que a utilização de diferentes técnicas de vinificação influencia na composição química dos vinhos, principalmente na composição volátil porém, escassos são os estudos que analisam o efeito do método de elaboração de espumantes sobre sua composição volátil. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi caracterizar a composição volátil do vinho espumante Moscato Giallo elaborado pelos métodos Tradicional, Charmat e Asti.

2. Material e métodos

2.1 Reagentes

Todos os solventes utilizados foram de grau cromatográfico e foram adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha). DPPH (1,1-difenil-2-picrilhidrazil), ABTS [2,2-azino-bis (3 etilbenzotiazol- ácido 6-sulfônico), ácido málico, ácido lático e todos os padrões de compostos voláteis foram adquiridos da Sigma Aldrich (St. Louis, EUA); ácido tartárico, ácido succínico e Folin-Ciocalteu foram adquiridos da Fluka (Steinheim, Alemanha). Todos os demais padrões e reagentes utilizados foram de grau analítico.

2.2 Amostras

2.2.1 Mosto de uva

Para produção do mosto foram utilizadas uvas *Vitis vinífera L.*, da variedade Moscato Giallo, cultivadas na região de Campos Novos-SC, Brasil (lat. 27°1'83"S e log. 50°4'18"O). O mosto foi obtido a partir do desengace, esmagamento e prensagem das uvas. Posteriormente o mosto foi clarificado (7 ml L⁻¹ de solução de bentonite) e sulfitado (30 mg L⁻¹ Vinoaromax AEB Spa – Brescia – Itália). O mosto obtido apresentou 17,2°Brix, densidade de 1072, 21,5 mg L⁻¹ de anidrido sulfuroso livre e acidez total igual a 6,52 g L⁻¹ ácido tartárico.

2.2.2 Vinho base

Para produção do vinho base, o mosto obtido no item 2.2.1 foi fermentado com leveduras *Saccharomyces cerevisiae* PB2019 (Fermol Blanc-AEB Spa—Bréscia, Italy) em tanques de aço-inox, estabilizado a frio e sulfitado (30 mg L⁻¹ Vinoaromax - AEB Spa – Brescia – Itália). O vinho base obtido apresentou teor alcoólico de 9,4% (v/v), 22,4 mg L⁻¹ de anidrido sulfuroso livre e 2,33 g L⁻¹ de açúcar residual.

2.2.3 Elaboração dos espumantes

Método Asti

Para produção dos espumantes pelo método Asti o mosto de uva (item 2.2.1) foi fermentado com leveduras *Saccharomyces cerevisiae* PB2002 (Fermol Reims Champagne - AEB Spa - Bréscia, Italy) em autoclave de inox. Quando o residual de açúcar atingiu 56,0 g L⁻¹, a autoclave foi fechada para obtenção da pressão mínima necessária de 6 atm. Posteriormente o espumante foi estabilizado a frio, filtrado e engarrafado em envasadora isobárica. Os espumantes foram armazenados em ambiente controlado (17°C e ausência de luz) até a realização das análises.

Método Tradicional

Para produção dos espumantes pelo método Tradicional o vinho base (item 2.2.2) foi adicionado de 26 g L⁻¹ de açúcar invertido para se obter uma pressão de 6 atm com leveduras *Saccharomyces cerevisiae* PB2002 (Fermol Reims Champagne - AEB Spa - Bréscia, Italy) e 15 g hL⁻¹ de coadjuvante para remuage e limpeza (Compact gel – AEB – Brescia – Italy). Os vinhos foram armazenados a 17°C até que a segunda

fermentação fosse completada. Após 10 meses de armazenamento em contato com as borras à 10°C os espumantes passaram pelo processo de remuage (*riddled*), foram estabilizados a frio, degolados e tampados. Os espumantes foram armazenados em ambiente controlado (17°C e ausência de luz) até a realização das análises.

Método Charmat

Para produção dos espumantes pelo método Charmat o vinho base (item 2.2.2) foi fermentado em autoclaves a partir da adição de 26 g L⁻¹ de açúcar invertido, para se obter uma pressão de 6 atm, com leveduras *Saccharomyces cerevisiae* PB2002 (Fermol Reims Champagne - AEB Spa - Bréscia, Italy) e 7 ml L⁻¹ de solução de bentonite (AEB – Brescia – Italy). A autoclave foi mantida a 17°C até que a segunda fermentação fosse completada. O espumante permaneceu na autoclave durante 2 meses em contato com as borras a 10°C e posteriormente foi estabilizado a frio, filtrado e engarrafado em envasadora isobárica. Os espumantes foram armazenados em ambiente controlado (17°C e ausência de luz) até a realização das análises.

2.3 Parâmetros enológicos

Acidez total (g L⁻¹ ácido tartárico), acidez volátil (g L⁻¹ ácido acético), SO₂ livre (mg L⁻¹), extrato seco (g L⁻¹), cinzas (g L⁻¹), açúcar residual (g L⁻¹), teor alcoólico (% v/v), condutividade (mS cm⁻¹) e densidade (20/20) foram determinados conforme a Organização Internacional da Uva e do Vinho (OIV, 2012).

2.4 Análises espectrofotométricas

Os espumantes foram analisados utilizando espectrofotômetro UV-VIS (Hitachi U 2010, CA, USA). A concentração de compostos fenólicos totais nos espumantes foi determinada pelo método Folin–Ciocalteu conforme descrito por Alonso, Guillen, Barroso, Puertas, and Garcia (2002) e os resultados foram expressos em mg ácido gálico por litro de vinho (GAE L⁻¹). A cor dos espumantes foi determinada, pela medida da absorbância a 420 nm (Glories, 1984).

A atividade antioxidante *in vitro* foi avaliada utilizando os métodos: DPPH (1,1 difenil-2-picrilhidrazil) de acordo com de acordo com Kim, Guo e Packer (2002), ABTS (ácido 2,2-azinobis-(3-

etilbenzotiazolina)-6-ácido sulfônico) de acordo com Re, Pellegrini, Proteggemnte, Pannala, Yang e Rice-Evans, (1999) e pelo método de poder de redução do ferro (FRAP), de acordo com Benzie e Strain (1996). Os resultados foram expressos em mMol TEAC L⁻¹ (atividade antioxidante equivalente ao Trolox, 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico).

2.5 Análises dos ácidos orgânicos

A análise de ácidos orgânicos foi realizada utilizando um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Varian - California, USA), equipado com bomba quaternária (Pro Star 230), detector UV-Vis (Pro Star 310), e software Star workstation (v. 6.0). Para separação cromatográfica foi utilizada coluna e pré-coluna de fase reversa (4.6 mm x 250 mm, 5 µm de tamanho de partícula - Phenomenex Torrance, CA, USA). Os ácidos orgânicos (tartárico, málico, succínico, láctico, cítrico) foram determinados de acordo com método descrito por Escobal et al. (1998). A separação cromatográfica foi realizada por eluição isocrática. A fase móvel consistiu de água ultra pura (Milli-Q) acidificada com H₃PO₄ (1,2 % v/v) com pH de 2,4. O fluxo foi de 0,7 mL min⁻¹ e o tempo de corrida cromatográfica foi de 40 minutos. A detecção foi realizada em 212 nm e a concentração dos ácidos orgânicos foi expressa em g L⁻¹.

2.6 Análise da composição volátil, extração e determinação

A composição volátil das amostras de espumante foi analisada conforme método descrito por Mateo et al. (1997). Para extração dos compostos voláteis livres, uma alíquota de 100 mL da amostra diluída (1:3) foi adicionada de 1-heptanol como padrão interno (200 µL de uma solução 44 mg L⁻¹ em 10% etanol), e foi extraída em cartucho de extração de fase sólida com fase reversa (SPE) de 1 g Sep-Pak C-18 (Waters Corporation, Milford, MA, USA). O extrato contendo os compostos voláteis livres foi imediatamente analisado por cromatografia gasosa com detector de massas (CG/MS) e detector de ionização de chama (CG-FID).

Os compostos voláteis glicosilados foram então eluídos do cartucho de SPE com uma solução de 20 mL de metanol e concentrado até a secura em rotaevaporador com vácuo (Buchi R-210, Switzerland) à 35 °C. O extrato glicosídico seco foi dissolvido em 3 mL de tampão de citrato-fosfato (0.2 M, pH 5). A hidrólise enzimática foi realizada

utilizando 50 mg de enzima com atividade glicosidase AR-2000 (DSM Oenology, The Netherlands) incubada a 40°C por 24 h. Após a adição de 1-heptanol (200 µL de uma solução 44 mg L⁻¹ em 10% etanol), os precursores glicosilados foram extraídos pelo método SPE como previamente descrito. O extrato de diclorometano foi concentrado até 200 µL com Na₂SO₄ anidro e borbulhamento com nitrogênio, o extrato foi armazenado a -20 °C até a realização das análises.

As análises foram realizadas em cromatógrafo gasoso Perkin Elmer Turbo-mass Gold (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA) com coluna capilar DB-WAX (30 m×0.25 mm, 0.25 µm, J;W Scientific Inc., Folsom, CA, USA) (Torchio et al., 2011). A rampa de temperatura iniciou com 35 °C e foi mantida por 5 min, aumentando a uma taxa de 2°C por min até 190°C, e a 3°C por min até 230°C e a temperatura de 230°C foi mantida por 5 min. O fluxo do gás de arraste (He) foi de 1 mL min⁻¹. Volume de injeção foi de 1µL em modo split (1:10). A temperatura do injetor foi de 250°C, a temperatura da fonte de íons foi de 240°C e temperatura de interface de 230°C. A detecção foi realizada por espectrometria de impacto de elétrons no modo total *ion current* (TIC), utilizando uma energia de ionização de 70 eV. O intervalo de aquisição das razões massas cargas (m/z) foi de 30–330 m/z. A identificação dos compostos voláteis foi realizada pela confirmação com a injeção de padrões puros e pela comparação com seus tempos de retenção (uma série homologa de hidrocarbonetos C5–C28 foi utilizada) e com os espectros de massas relatados na literatura e em bases de dados. Os resultados (µg L⁻¹) foram obtidos pela medida da área relativa dos picos identificados em relação ao padrão interno adicionado.

2.7 OAV (valor de atividade olfativa)

Para avaliar a contribuição dos compostos químicos ao aroma dos vinhos, o valor de atividade do odor (OAV) foi determinado. O OAV é um indicador usado para medir a importância de cada composto volátil determinado no aroma global de uma amostra. O OAV foi calculado pela razão entre a concentração individual de um composto e o limite de percepção olfativa (OT) descrito na literatura (Caliari et al. 2014).

2.8 Análise Estatística

Todas as análises foram realizadas em duplicata em duas garrafas de cada amostra e os resultados foram expressos como média desses

valores. O software STATISTICA v. 11.0 (2011) (Stat Soft Inc., Tulsa, OK, EUA) foi utilizado para as análises de variância (ANOVA), teste Tukey ($p < 0.05$), análises de correlação e análise de componentes principais (ACP).

3. Resultados e Discussão

3.1 Parâmetros enológicos

Os resultados dos parâmetros enológicos clássicos dos espumantes Moscato Giallo, elaborados pelos métodos Tradicional, Charmat e Asti estão apresentados na Tabela 1. Observa-se que não há diferença significativa entre os espumantes quanto aos valores de acidez total, acidez volátil, cinzas e condutividade. O teor de anidrido sulfuroso livre apresentou diferenças significativas entre os espumantes elaborados por diferentes métodos, sendo que o espumante elaborado pelo método Asti apresentou o menor teor ($16,8 \text{ mg L}^{-1}$), e os espumantes elaborados pelos métodos Tradicional e Charmat apresentaram valores de $30,10$ e $35,20 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente. A diferença observada nos teores de anidrido sulfuroso livre entre os métodos de elaboração pode ser justificada pela sulfitação extra realizada no vinho base para elaboração dos espumantes pelos métodos Tradicional e Charmat.

O espumante elaborado pelo método Asti apresentou o maior teor de açúcar residual ($28,25 \text{ g L}^{-1}$) e o menor teor alcoólico ($9,2\% \text{ vol.}$) quando comparado com os espumantes elaborados pelos métodos Tradicional e Charmat. Estes valores de açúcar residual e teor alcoólico são parâmetros característicos de espumantes elaborados pelo método Asti, pois durante a elaboração do espumante o processo a fermentação alcoólica é interrompido. Os resultados dos parâmetros enológicos demonstraram a sanidade das uvas e o uso de práticas enológicas adequadas para produção de vinhos espumantes (Pozo-Bayon et al. 2009). Todos os parâmetros enológicos dos espumantes Moscato Giallo elaborados pelos três métodos estão adequados aos padrões de identidade e qualidade de vinhos e derivados conforme legislação brasileira vigente (BRASIL, 1988).

Tabela 1. Parâmetros enológicos de amostras de espumantes elaborados pelos métodos Tradicional, Charmat e Asti.

Parâmetros	Métodos de elaboração		
	Tradicional	Charmat	Asti
Acidez total (g L ⁻¹ Ácido tartárico)	6,69±0,20 ^a	6,68±0,25 ^a	6,67±0,18 ^a
Acidez volátil (g L ⁻¹ Ácido acético)	0,62±0,05 ^a	0,72±0,06 ^a	0,69±0,04 ^a
SO ₂ livre (mg L ⁻¹)	30,10±0,06 ^a	35,2±0,09 ^a	16,8±0,10 ^b
Extrato seco reduzido (g L ⁻¹)	30,50±0,10 ^b	27,40±0,25 ^b	17,50±0,16 ^a
Cinzas (g L ⁻¹)	2,22±0,06 ^a	2,16±0,04 ^a	1,77±0,05 ^a
Açúcar residual (g L ⁻¹)	1,10±0,09 ^a	1,15±0,08 ^a	28,25±0,08 ^b
Teor alcoólico (% vol)	10,9±0,1 ^b	10,9±0,1 ^b	9,2±0,1 ^a
Densidade (20/20)	1003±1 ^a	1003±1 ^a	1009±1 ^b
Condutividade (mS cm ⁻¹)	228,0±3,0 ^a	228,0 ±2,5 ^a	230,0±3,0 ^a
Ácido tartárico (g L ⁻¹)	2,4±0,2 ^a	2,4±0,3 ^a	2,5±0,2 ^a
Ácido málico (g L ⁻¹)	5,6±0,3 ^a	5,4±0,2 ^a	5,6±0,1 ^a
Ácido succínico (g L ⁻¹)	1,8±0,2 ^b	1,7±0,1 ^b	1,2±0,1 ^a
A ₄₂₀	0,382 ±0,003 ^b	0,420±0,005 ^c	0,228±0,003 ^a
PT	95,7±3,5 ^a	94,1±2,2 ^a	88,0±3,0 ^a
DPPH*	0,78±0,12 ^a	0,84±0,15 ^a	0,81±0,10 ^a
ABTS*	0,97±0,16 ^a	1,05±0,10 ^a	1,00±0,19 ^a
FRAP*	0,59±0,26 ^a	0,54±0,18 ^a	0,78±0,21 ^a

Os resultados são expressos como médias ± desvio padrão de duplicatas de duas garrafas de espumante. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre as amostras (p<0.05).

A₄₂₀: Absorbância a 420 nm.

PT: Polifenóis totais (mg L⁻¹ ácido gálico).

*Atividade antioxidante expressa em equivalentes de Trolox (mMol TEAC L⁻¹ vinho).

Os teores de ácido tartárico e málico determinados nos espumantes Moscato Giallo elaborados pelos métodos Tradicional, Charmat e Asti, não apresentaram diferença significativa (Tabela 1), com valores médios de 2,4 g L⁻¹ para o tartárico, e 5,6 g L⁻¹ para ácido málico. O ácido málico apresentou os maiores teores em relação aos demais ácidos orgânicos determinados nas amostras de espumantes, resultado justificado pela colheita das uvas antes da maturação completa. O ácido succínico apresentou teores significativamente maiores nas amostras de espumantes elaborados pelos métodos Tradicional (1,8 g L⁻¹) e Charmat (1,7 g L⁻¹) em relação ao espumante elaborado pelo método Asti (1,2 g L⁻¹). O ácido succínico é formado durante a fermentação alcoólica pelo metabolismo de lipídios e no ciclo de Krebs, pelas leveduras. A ocorrência da segunda fermentação alcoólica nos espumantes elaborados pelos métodos Tradicional e Charmat justificam a maior concentração de ácido succínico nestas amostras de espumantes. O ácido succínico contribui positivamente para as características sensoriais dos espumantes, pois causa salivação e ressalta o aroma dos vinhos (Peynaud e Blouin, 1996). Ácido láctico e cítrico não foram detectados.

Os compostos fenólicos são importantes do ponto de vista sensorial, pois contribuem para cor, adstringência e amargor dos vinhos, além disso, apresentam atividade bioativa, como a atividade antioxidante, sendo responsáveis por diversos efeitos benéficos à saúde (Gris et al., 2011). A composição fenólica dos vinhos pode ser influenciada por diversos fatores, como região de produção, variedade da uva e processo de produção utilizado. Dentre estes fatores, a variedade de uva utilizada para o processo de produção pode ser considerada a mais importante (Chamkhaet al., 2003). Conforme observamos na Tabela 1 o conteúdo de polifenóis totais e atividade antioxidante *in vitro* das amostras de espumantes Moscato Giallo elaborados pelos métodos Tradicional, Charmat e Asti não apresentaram diferença significativa. O teor de polifenóis totais e os resultados de atividade antioxidante *in vitro* das amostras observados neste estudo podem ser considerados baixos, em relação aos valores reportados pela literatura para espumantes (Ibern-Gomez et al., 2000; Chamkha et al., 2003; Serra-Cayuela, Aguilera-Curiel, Riu-Aumatell, Buxaderas e López-Tamames, 2013).

A cor dos vinhos espumantes foi determinada pela absorção no comprimento de onda 420 nm (amarelo). Conforme os resultados apresentados na Tabela 1, verificamos que os espumantes elaborados pelos métodos Tradicional e Charmat apresentaram maior absorbância

em relação ao espumante elaborado pelo método Asti. Este resultado pode ser justificado pela etapa de contato com as borras de leveduras, pela qual passam os espumantes elaborados pelos métodos Tradicional e Charmat, pois durante a etapa de contato com as borras ocorrem reações simultâneas de oxidação de compostos fenólicos e ação de enzimas hidrolíticas liberadas pela autólise, aumentando a absorvância no comprimento de onda 420 nm (Ibern-Gomez et al. 2000). A absorvância no comprimento de onda 420 nm em espumantes Cava, elaborados pelo método tradicional, durante o período de contato com as borras também foi observada por Ibern-Gomez et al. (2000) e por Serra-Cayuela et al. (2013).

3.2 Composição volátil

Nesse trabalho foram quantificados 25 compostos voláteis nas amostras de espumante Moscato Giallo elaborados por três métodos. Os compostos foram agrupados em suas respectivas classes químicas (ésteres, terpenos, álcoois e ácidos graxos voláteis de cadeia média) conforme Tabela 2. Com o objetivo de avaliar a influência dos compostos voláteis quantificados neste estudo e a contribuição de cada um quanto ao impacto olfativo geral dos espumantes, o valor de atividade do odor (OAV) foi calculado, levando em conta que somente compostos com OAV maior que 1 contribuem para o aroma do vinho (Guth, 1997; Vilanova et al., 2010).

Em relação aos compostos voláteis, os ésteres etílicos contribuem para as características sensoriais de vinhos quanto aos aromas frutados e florais (Ferreira et al., 1995). Estes são produzidos enzimaticamente durante a fermentação alcoólica pelas leveduras e durante a etanólise da acil-CoA na síntese ou degradação de ácidos graxos. A concentração desses compostos depende de diversos fatores como a levedura utilizada, temperatura de fermentação, grau de aeração e concentração de açúcares (Perestrello et al., 2006). Conforme observa-se na Tabela 2, a soma do total de ésteres etílicos analisados nos espumantes Moscato Giallo apresentou diferença significativa entre os métodos de elaboração, sendo que os espumantes elaborados pelo método Tradicional apresentaram a maior concentração ($2614,7 \mu\text{g L}^{-1}$), seguidos pelos espumantes elaborados pelo método Charmat ($1687,6 \mu\text{g L}^{-1}$) e pelo método Asti ($1261,9 \mu\text{g L}^{-1}$). A etapa de segunda fermentação pela qual passam os espumantes elaborados pelos métodos Tradicional e Charmat justificam as maiores concentrações de ésteres etílicos nestas amostras (Perestrello et al., 2006).

O octanoato de etila foi o éster etílico que apresentou maior concentração dentre os ésteres analisados, com teores de 1229,2, 690,2 e 514,10 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os espumantes elaborados pelos métodos Tradicional, Charmat e Asti respectivamente. O octanoato de etila apresenta aroma descrito como frutado e de abacaxi, e seu limiar de percepção olfativo é 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, o que resulta em valores elevados de OAV, ou seja, este composto contribui para as características aromáticas dos espumantes de Moscato Giallo, principalmente para o espumante elaborado pelo método Tradicional (OAV=245).

O composto hexanoato de etila também apresentou concentrações elevadas em relação aos demais ésteres etílicos analisados, contribuindo para as características aromáticas dos espumantes de Moscato Giallo com OAV igual à 53, 44 e 26 para os espumantes elaborados pelos métodos Tradicional, Charmat e Asti respectivamente.

Em relação ao éster acetato de isoamila, compostos derivado da reação de acetil-CoA com álcoois superiores formados pela degradação de aminoácidos ou carboidratos (Perestrelo et al., 2006), o espumante elaborado pelo método Tradicional apresentou a maior concentração (443,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), seguido dos espumantes elaborados pelos métodos Charmat (252,9 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Asti (219,0 $\mu\text{g L}^{-1}$). O acetato de isoamila apresenta descritor aromático de banana e sua concentração nas amostras de espumantes elaborados por diferentes métodos é superior ao limiar de percepção olfativa (OT), o que significa que este composto também contribui para as características aromáticas do espumante Moscato Giallo, independentemente do método de elaboração utilizado.

O éster 2-fenil-etil-acetato (aroma de rosa) foi detectado nas amostras de espumantes e observou-se diferença significativa entre os espumantes elaborados por métodos diferentes, porém sua concentração encontra-se abaixo do limiar de detecção olfativa (250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), o que indica que o éster 2-fenil-etil-acetato não influencia diretamente nas características aromáticas dos espumantes porém, alguns estudos mostram que, mesmo em baixas concentrações, este composto pode interagir de forma sinérgica com outros compostos influenciando na complexidade aromática dos vinhos (Genovese, Lamorte, Gambuti, ; Moio, 2013).

Os monoterpenos são conhecidos como compostos voláteis responsáveis pelos aromas florais característicos de uvas e vinhos das variedades moscateis. De acordo com Ribereau-Gayon et al., (2006) e Schievano et al., (2013), o composto hotrienol, e as formas furânicas e pirânicas dos óxidos de linalol são os principais compostos voláteis das

uvas do tipo Moscato. Os terpenos quantificados nesse estudo foram linalol, hotrienol, α -terpineol, citrionelol, geraniol, nerol e óxidos de linalol.

O terpeno em maior concentração nos espumantes foi o linalol (862,5 - 1732,9 μgL^{-1}) seguido de α -terpeniol (1008,1 - 1211,4 μgL^{-1}), sendo que o espumante elaborado pelo método tradicional apresentou as maiores concentrações para ambos os terpenos em relação aos espumantes elaborados pelos métodos Charmat e Asti. Quanto aos óxidos de linalol, principalmente, óxido de linalol A (*trans*-furanóide), óxido de linalol B (*cis*-furanóide) e óxido de linalol D (*trans*-piranóide), as maiores concentrações foram observadas no espumante elaborado pelo método Asti, sendo considerados terpenos mais leves devido a oxidação, apresentam menor formação de pontes de hidrogênio e consequentemente menores pontos de ebulição. Assim como observado neste estudo, Torchio et al. (2012) observaram que espumantes suaves da variedade Brachetto apresentaram maiores concentrações de óxidos de linalol quando passaram por um processo de fermentação alcoólica parcial (*lightly*) em relação a espumantes com fermentação alcoólica completa (*fully*). O composto hotrienol, é descrito como aroma de flores de jacinto e apresentou maior concentração nos espumantes elaborados pelo método Charmat (928,7 $\mu\text{g L}^{-1}$) e assim como o linalol e α -terpeniol, o hotrienol contribuiu para a característica aromática dos espumantes Moscato Giallo elaborados por este método.

Citrionelol, geraniol e nerol apresentaram concentrações baixas, quando comparados com os demais terpenos analisados e não houve diferença significativa entre os teores destes terpenos nos espumantes Moscato Giallo elaborados por diferentes métodos. Apesar de baixas concentrações os terpenos citrionelol (aroma de citrionela) e geraniol (aroma de gerânio) apresentaram OAV>1, contribuindo para as características aromáticas dos espumantes elaborados pelos métodos Tradicional, Charmat e Asti. Estes resultados estão de acordo com outros estudos realizados com espumantes elaborados com variedades portuguesas (Coelho et al., 2009; Torchio et al. 2012).

Outra classe de compostos voláteis originários do processo fermentativo são os álcoois superiores, os quais são compostos principalmente por n-álcoois com cadeias de 6 carbonos. Os álcoois superiores podem ser sintetizados pelas leveduras através da rota anabólica da glicose ou através do catabolismo dos aminoácidos correspondentes como valina, iso-leucina entre outros, e consequentemente são liberados para o meio como metabólitos secundários das leveduras sendo considerados os responsáveis pelos

aromas fermentativos de vinhos (Ribereau-Gayon et al. 2006; Caliarì et al., 2014). O total de álcoois superiores analisados nos espumantes Moscato Giallo (Tabela 2) elaborados pelos métodos Tradicional e Charmat apresentaram concentração significativamente maior (8949,0 e 8835,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente) que o espumante elaborado pelo método Asti (6712,5 $\mu\text{g L}^{-1}$). O composto 2 fenil-etanol (aroma adocicado relacionado a mel e flores) foi o álcool superior com maior concentração nos espumantes Moscato Giallo, independentemente do método de elaboração utilizado, porém sua concentração ficou abaixo do limiar de percepção olfativa, ou seja, não contribuiu para o aroma dos espumantes. A presença de concentrações elevadas de 2-fenil-etanol (10.000 - 12.019 $\mu\text{g L}^{-1}$), mas abaixo do limiar de percepção olfativa, também foi observado por Bordiga et al., (2013) em estudo com espumantes elaborados pelo método Asti e, por Torrens, Riu-Aumatell, Vichi, López-Tamames e Buxaderas (2010) em estudo com espumantes elaborados com as variedades Macabeo, Xarel-lo e Parellada.

Outros álcoois superiores como o 1-hexanol e *cis* e *trans*-3-hexenol são descritos como compostos de aromas vegetais e herbáceos, e são formados pela degradação dos ésteres de ácidos linoléico e linolênico (primeiramente localizados nas bagas da uva), pela ação das enzimas, no estágio pré-fermentativo, e são considerados aromas desagradáveis (*off-flavours*) (Baumes, 2000; Perestrelo et al., 2006; Fabani et al., 2013). Conforme observamos na Tabela 2, os teores de 1-hexanol e *cis* e *trans*-3-hexenol ficaram a baixo do limiar de percepção olfativa para todos os espumantes analisados.

Os ácidos graxos de cadeia média são biossintetizados durante a fermentação por leveduras e bactérias, podendo ter diferentes origens sendo que os ácidos hexanóico, octanóico e decanóico também podem ser formados durante o catabolismo dos ácidos graxos de cadeia longa, provavelmente as leveduras utilizam os ácidos graxos de cadeia longa como fonte catabólica no início da fermentação alcoólica (Ribereau-Gayon et al., 2006; Perez-Olivero e Pérez-Trujillo, 2011). Esses ácidos graxos apresentam como descritor aromático o aroma de ranço, e por isso o aumento de sua concentração diminui a qualidade sensorial dos vinhos (Bordiga et al., 2013). O espumante Moscato Giallo elaborado pelo método Tradicional apresentou as maiores concentrações de ácidos graxos de cadeia média (9980,5 $\mu\text{g L}^{-1}$), mas somente os ácidos hexanóico e octanóico influenciaram na característica aromática deste espumante (OAV > 1). Os ácidos hexanóico e octanóico também influenciaram as características aromáticas dos espumantes que foram elaborados pelos métodos Charmat e Asti.

Os compostos voláteis sulfurados, advindos do processo fermentativo, contribuem para a complexidade aromática dos vinhos, porém podem causar aromas desagradáveis (*off-flavours*), (Mestres; Busto; Guasch, 2000; Fedrizzi et al., 2010).

Tabela 2. Compostos voláteis ($\mu\text{g L}^{-1}$) e respectivos descritores aromáticos e limiares de percepção olfativa (OT) dos espumantes Moscato Giallo elaborados pelos métodos Tradicional, Charmat e Asti.

Métodos de elaboração						OT ($\mu\text{g L}^{-1}$)*
	Tradicional	Charmat	Asti	Descritor do aroma		
<i>Ésteres</i>						
Acetato de isoamila	443,0 \pm 21,0 ^b	252,9 \pm 15,0 ^a	219,0 \pm 23,0 ^a	Frutado (Banana)	30,0(1)	
Hexanoato de etila	748,2 \pm 10,0 ^c	616,4 \pm 10,0 ^b	376,9 \pm 8,0 ^a	Frutado (Maçã-verde)	14,0(2)	
Octanoato de etila	1229,2 \pm 35,0	690,2 \pm 19,0 ^b	514,1 \pm 10,0 ^a	Frutado (Abacaxi)	5,0(2)	
Decanoato de etila	88,2 \pm 5,0 ^c	67,9 \pm 5,0 ^a	73,3 \pm 3,0 ^b	Oleoso/Frutado (Uva)	200,0(2)	
2-fenil-etil-acetato	97,1 \pm 2,0 ^c	57,7 \pm 1,9 ^b	48,1 \pm 2,0 ^a	Rosas	250,0(2)	
<i>Soma dos ésteres</i>	2614,7 \pm 58,0	1687,6 \pm 39,0 ^b	1261,9 \pm 45,0			
<i>Terpenos</i>						
Óxido de linalol A (trans-furanóide)	86,4 \pm 1,5 ^b	35,6 \pm 5,0 ^a	173,4 \pm 8,0 ^c	Floral	65.000(3)	
Óxido de linalol B (cis-furanóide)	47,2 \pm 8,0 ^b	19,3 \pm 4,0 ^a	74,7 \pm 5,0 ^c	Floral	7.000(3)	
Óxido de linalol C (cis-piranóide)	103,6 \pm 3,2 ^b	72,0 \pm 2,3 ^a	72,2 \pm 2,5 ^a	Floral	n.e.	
Óxido de linalol D (trans-piranóide)	22,7 \pm 2,5 ^{ab}	17,8 \pm 1,5 ^a	51,1 \pm 1,5 ^b	Floral	n.e.	
Linalol	1732,9 \pm 7,3 ^c	1306,1 \pm 10,5 ^b	862,5 \pm 3,4 ^a	Floral/Frutado	25,0(2)	
Hortienol	383,5 \pm 12,0 ^b	928,7 \pm 20,3 ^c	278,0 \pm 8,5 ^a	Flor de Jacinto	110,0(3)	
α -terpineol	1211,4 \pm 11,5	1008,1 \pm 10,4 ^a	1109,7 \pm 12,3	Anis	250,0(2)	
Citronelol	44,8 \pm 8,5 ^a	28,4 \pm 12,0 ^a	20,4 \pm 9,5 ^a	Citronela/Tília	18,0(3)	

Nerol	26,3±2,5 ^a	29,9±2,8 ^a	27,5±3,5 ^a	Adocicado/Floral	400,0(4)
Geraniol	46,0±2,5 ^a	36,8±8,5 ^a	31,2±4,3 ^a	Gerânio	30,0(2)
<i>Soma dos terpenos</i>	3659,8 ^b	3437,7 ^b	2655,6 ^a		
<i>Alcoois superiores</i>					
Álcool benzílico	244,5±11,2 ^b	32,5±2,5 ^a	252,9±9,9 ^b	Frutado (amora)	620,0(4)
2-fenil-etanol	8226,6±12,6	8009,8±24,3 ^b	6118,1±22,1	Mel/Floral/ Amadeirado	14.000(3)
1-Hexanol	309,4±6,2 ^b	627,2±4,4 ^c	229,3±2,1 ^a	Vegetal/ Grama cortada	8.000(1)
<i>trans</i> -3-hexenol	24,2±2,1 ^a	22,7±2,2 ^a	19,5±1,8 ^a	Herbáceo	n.e.
<i>cis</i> -3-hexenol	164,3±2,6 ^b	160,2±4,4 ^b	112,7±2,1 ^a	Herbáceo	400,0(1)
<i>Soma dos álcoois superiores</i>	8949,0 ^b	8832,4 ^b	6712,5 ^a		
<i>Ácidos graxos de cadeia média</i>					
Ácido hexanóico	3461,8±12,3	3513,8±12,3 ^b	2150,4±9,5 ^a	Rancificado	500,0(1)
Ácido octanóico	5920,9±6,8 ^c	5244,8±9,5 ^b	3575,3±12,3	Queijo	420,0(1)
Ácido decanóico	610,9±8,4 ^c	335,2±7,3 ^b	159,3±6,3 ^a	Rancificado	1.000(1)
<i>Soma dos ácidos</i>	9980,5 ^c	9052,5 ^b	5910,4 ^a		
<i>Outros</i>					
Metionol	79,3±3,5 ^b	93,4±2,8 ^c	35,6±1,6 ^a	Repolho cozido	1.500

Os resultados são expressos como médias ± desvio padrão de duas replicatas de 2 garrafas de espumante. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre as amostras ($p < 0.05$). n.e.não encontrado na literatura.* Referências para os números entre parênteses: (1) Matriz 10% água/etanol (Guth, 1997); (2) Matriz 11% água/etanol com 7 g L⁻¹ glicerol e 5 g L⁻¹ de ácido tartárico, com pH ajustado para 3,4 com 1 M NaOH (Ferreira, Lopez ; Cacho, 2000); (3) Matriz 10% água/etanol pH 3,2 (Ferreira, Lopez ; Aznar, 2002); (4) (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

Estudos recentes têm focado sua atenção no entendimento das possíveis contribuições desses compostos na qualidade dos vinhos quando estão presentes em concentrações abaixo ou próximas do limiar de percepção dessas moléculas. Neste estudo somente o composto sulfurado, 3 metil-tio-1-propanol (metionol), que é responsável pelo aroma de repolho cozido, foi detectado nas amostras de espumantes Moscato Giallo. Conforme Tabela 2 observa-se que independentemente do método de elaboração utilizado as concentrações de 3 metil-tio-1-propanol (35,6 - 93,4 $\mu\text{g L}^{-1}$), não influenciam nas características aromática dos espumantes ($\text{OAV} < 1$).

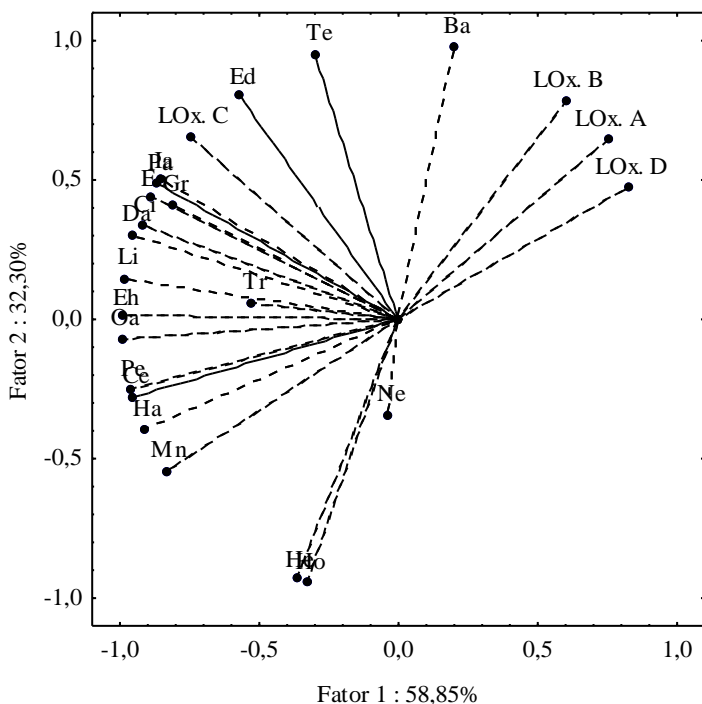
As amostras de espumantes Moscato Giallo elaborados por diferentes métodos foram avaliadas utilizando a análise multivariada de componentes principais (ACP) visando obter informações adicionais sobre a influência dos métodos de elaboração Tradicional, Charmat e Asti na composição volátil dos espumantes. A ACP foi realizada com todos os compostos voláteis analisados nos espumantes (Tabela 2). O resultado demonstrou que os dois primeiros componentes explicam aproximadamente 91% da variabilidade dos dados, separando as amostras de espumante conforme método de elaboração utilizado (Figura 1).

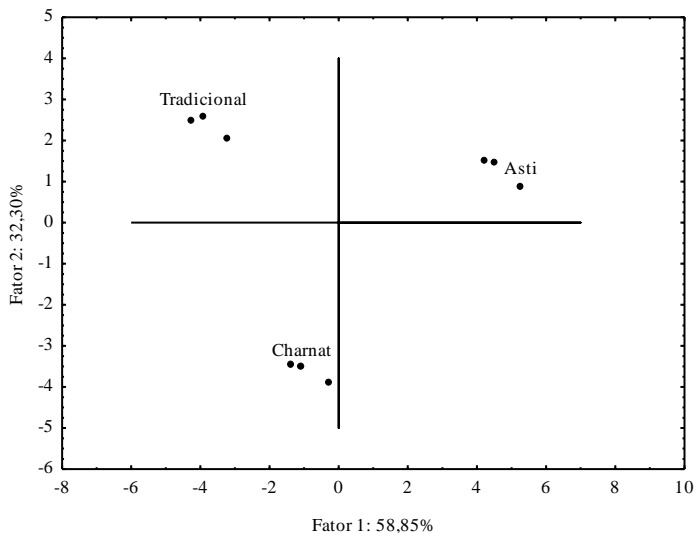
O componente principal 1 (ACP-1) explica 58,85% da variabilidade total dos dados e separa as amostras de espumantes elaboradas pelos métodos Tradicional e Charmat das amostras de espumante elaboradas pelo método Asti. O componente principal 2 (ACP-2) explica 32,30% da variabilidade dos resultados e separa os espumantes elaborados pelo método Tradicional dos espumantes elaborados pelo método Charmat.

Destaca-se que os espumantes elaborados pelos métodos Tradicional e Charmat apresentaram correlação com a maioria dos compostos voláteis analisados. A correlação dos espumantes elaborados pelo método Tradicional e Charmat com a maior concentração de compostos voláteis analisada pode ser explicada pela etapa de segunda fermentação que é realizada nos espumantes elaborados por estes dois métodos, resultando no aumento da concentração em álcoois superiores e de ésteres, além da possibilidade de hidrólise dos terpenos e acúmulo destes compostos. Os espumantes elaborados pelo método Tradicional apresentaram correlação com os compostos voláteis citronelol, linalol, geraniol, ácido hexanóico, ácido octanóico, ácido decanóico, acetato de isoamila e octanoato de etila, enquanto os espumantes elaborados pelo método Charmat apresentaram correlação com os compostos 1-hexanol e hotrienol. Já os espumantes elaborados pelo método Asti apresentaram

correlação positiva com os óxidos de linalol, principalmente óxido de linalol A (*trans*-furanóide), óxido de linalol B (*cis*-furanóide) e óxido de linalol D (*trans*-piranóide).

Figura 1. Análise de componentes principais (ACP) realizada com os resultados decompostos voláteis de espumantes Moscato Giallo elaborados pelos métodos Tradicional (Trad), Charmat (Char) e Asti (Asti). Ia, Acetato de isoamila; Eh, Hexanoato de etila; Eo, Octanoato de etila; Ed, Decanoato de etila; Pa, 2-fenil-etil-acetato; Li, Linalol; LOx. A, Óxido de linalol A (*trans*-furanóide); LOx. B, Óxido de linalol B (*cis*-furanóide); LOx. C, Óxido de linalol C (*cis*-piranóide); LOx. D, Óxido de linalol D (*trans*-piranóide); Ho, Hotrienol; Te, α -terpineol; Ci, Citronelol; Ne, Nerol; Gr, Geraniol; Ba, Álcool Benzílico; Pe, 2-fenil-etanol; He, 1-Hexanol; Tr, *trans*-3-hexenol; Ce, *cis*-3-hexenol; Ha, Ácido hexanóico; Oa, Ácido octanóico; Da, Ácido decanóico; Mn, Metionol.





4. Conclusão

A análise da composição volátil de espumantes Moscato Giallo demonstrou que os métodos de elaboração influenciam significativamente nas características voláteis dos vinhos espumantes produzidos. Os espumantes elaborados pelos métodos Tradicional e Charnat apresentaram a maior concentração de compostos voláteis, principalmente octanoato de etila, linalol, α -terpineol, 2-fenil-etanol, ácido hexanóico e ácido octanóico, o que caracteriza estes espumantes como de aromas frutados e florais. Enquanto o espumante elaborado pelo método Asti apresentou a menor concentração de compostos voláteis, porém as maiores concentrações de óxidos de linalol, que são terpenos mais leves, considerados mais delicados que os demais, e mais característicos do método. A análise multivariada de componentes principais (ACP) demonstrou uma clara separação entre os espumantes Moscato Giallo em três grupos distintos confirmando que os métodos de elaboração Tradicional, Charnat e Asti influenciam a composição volátil dos vinhos espumantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação Edmund Mäch – Instituto Agrário San Michele Al'Adige pelo suporte nas análises de compostos voláteis,

a Embrapa pela bolsa concedida e a Fapesc pelo suporte financeiro do projeto.

CAPÍTULO 4

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO SOBRE BORRAS NAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E SENSORIAIS DE ESPUMANTES ELABORADOS PELO MÉTODO TRADICIONAL

Vinícius Caliani^{a,b}, Jean Pierre Rosier^b, Marilde T. Bordignon Luiz^{a*}

^aDepartamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos CAL/CCA,
Universidade Federal de Santa Catarina, Rod. Admar Gonzaga, 1346,
Itacorubi, Florianópolis, SC, Brasil

^bEpagri-Estação Experimental de Videira Rua João Zardo 1660, Campo
Experimental, Videira, SC Brasil

Resumo

O processo Tradicional de elaboração de espumantes consiste basicamente em duas etapas, a primeira a elaboração de um vinho base e a segunda etapa a tomada de espuma ou espumantização, sendo que a principal característica deste método é a etapa do envelhecimento sobre borras (*sur lie*). Durante o tempo de contato com a borra, as trocas entre os componentes presentes no meio (vinho) e as células de leveduras que servem de substrato para as reações químicas e enzimáticas resultam em diferentes perfis bioquímicos, este período atribui as principais características e distingue a qualidade de um espumante. As trocas bioquímicas contribuem para as características sensoriais dos espumantes. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influencia do tempo de envelhecimento sobre borras quanto às características químicas e sensoriais de espumantes elaborados com as variedades de uva Goethe, Villenave, Niágara e Chardonnay. Foram avaliados os parâmetros enológicos clássicos, atividade antioxidante por DPPH e ABTS, polifenóis totais, absorvância a 420 nm, orto-difenóis, flavonóis totais e análise sensorial descritiva quantitativa dos espumantes foi utilizada. Os parâmetros enológicos clássicos não apresentaram diferenças significativas entre os diferentes tempos de envelhecimento. Houve aumento na atividade antioxidante ao longo do tempo dos vinhos elaborados com as variedades Niágara e Chardonnay e também da concentração de polifenóis totais. Na avaliação sensorial, observou-se que nas amostras de espumantes das variedades Chardonnay e Villenave, as notas relativas à impressão global aumentaram com o tempo de envelhecimento sobre borras apresentando também maiores notas para os aromas fermentativos. As amostras de espumantes Niágara e Goethe apresentaram melhores resultados para impressão global com menor tempo de envelhecimento e também maiores valores para aroma frutado.

Palavras chaves: Espumantes, Tempos de envelhecimento sobre borras “*sur lie*”, Atividade antioxidante, Análise sensorial descritiva.

1. Introdução

A elaboração de vinhos espumantes consiste em duas etapas, na primeira a elaboração de um vinho base pela vinificação em branco e a segunda etapa a tomada de espuma ou espumantização que pode ser realizada em autoclaves ou em garrafas (métodos Charmat e Tradicional respectivamente). A principal diferença entre esses métodos é a conversão de glicose em etanol pelas leveduras (segunda fermentação) e o envelhecimento sobre borras (*sur lie*) (POZO-BAYÓN et al. 2009).

Durante o tempo de contato com a borra, as trocas entre os componentes presentes no meio (vinho) e as células de leveduras servem de substrato para reações químicas e enzimáticas resultando em diferentes perfis bioquímicos, sendo este período, durante a segunda fermentação, umas das principais características que distingue a qualidade de um espumante, contribuindo para seu perfil sensorial (STEFENON et al., 2014; BUXADERAS; LÓPEZ-TAMAMES, 2012; GALLARDO-CHACÓN, et al. 2010; POZO-BAYÓN et al. 2009; POZO-BAYÓN et al. 2003; TORRENS et al. 2010; BOSCH-FUSTÉ et al., 2007).

Muito compostos voláteis são formados e liberados durante a autólise (HIDALGO et al. 2004). Sendo que a classe de compostos voláteis com maior representatividade é a dos ésteres, já é aceito que a segunda fermentação e o envelhecimento em contato com as borras altera significativamente o perfil aromático de espumantes (DE LA PRESA-OWENS et al 1998; FRANCIOLI et al. 2003) e o impacto desses compostos nas propriedades sensoriais até o momento é pouco compreendido (Martinez-Rodriguez; Pueyo 2009).

Os compostos fenólicos são os precursores da mudança de cor em vinhos, sendo que as colorações são decorrentes de seus estados de oxidação. O tempo de envelhecimento sobre borras “*sur lie*” também afeta a complexidade aromática modificando os aromas pós-fermentativos, as enzimas liberadas podem causar um aumento dos aromas varietais (TORCHIO et al 2012; TORRENS et al. 2010, RIU-AUMATELL et al., 2006) após longos períodos de envelhecimento ocorre a adsorção das moléculas hidrofóbicas pelas borras das leveduras, reduzindo a concentração desses compostos (POZO-BAYÓN et al. 2009).

É importante e de interesse do produtor de vinhos espumantes, otimizar o tempo de envelhecimento sobre borras, buscando o menor investimento, melhores características sensoriais, como também espuma abundante e persistente, complexidade de aroma e coloração amarelo palha minimizando o escurecimento (IBERN-GÓMEZ et al., 2000).

Diferentes variedades de uva podem ser utilizadas para elaboração de espumantes. No Brasil variedades inovadoras como Villenave, Manzoni Bianco, Goethe, Moscato Embrapa e Niagara e clássicas como Chardonnay, Pinot Noir, Riesling Renano tem sido testadas e utilizadas para elaboração de espumantes visando nichos de mercado diferenciados (Caliari et al. 2014) A variedade de uva Villenave foi desenvolvida em Bordeaux (INRA selection 9216) e é um cruzamento de Walsh e Riesling Renano, os vinhos produzidos com essa uva apresentam coloração amarelo claro brilhante e intenso aroma floral (SCHUCK et al., 1999). A variedade Niágara é uma variedade de uva branca *Vitis labrusca* branca, que apresenta a maior área de cultivo de Santa Catarina, é bastante rústica e seu vinho apresenta aroma e gosto bastante característicos da variedade (MAIA ; CAMARGO, 2005). Goethe é uma variedade híbrida (87,5 % de genes de *Vitis vinifera* e 12,5 % de *Vitis labrusca*) exclusivamente cultivada na região de Urussanga, no sul de Santa Catarina (FERREIRA-LIMA, BURIN, ; BORDIGNON-LUIZ, 2013). A variedade Chardonnay é originária da Borgonha - França e, é a variedade francesa mais cultivada no mundo, apresenta película branca e aromas que lembram maçã, pêssego e mamão (JACKSON, 2008), produz vinho branco varietal fino, frutado, de médio e grande envelhecimento e espumantes de características notáveis (GIOVANNINI ; MANFROI, 2009).

O tempo de contato com as leveduras tem influência direta na qualidade sensorial de espumantes, melhorando a formação de bolhas a persistência da espuma e modificando o perfil volátil, dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do tempo de envelhecimento sobre borras “*sur lie*” nas características químicas e sensoriais de espumantes elaborados com as variedades de uva Goethe, Villenave, Niágara e Chardonnay.

2. Material e métodos

2.1 Reagentes

DPPH (1,1-difenil-2-picrilhidrazil), ABTS [2,2-azino-bis (3 etilbenzotiazol- ácido 6-sulfônico), ácido málico, ácido láctico foram adquiridos da Sigma Aldrich (St. Louis, EUA), ácido tartárico, ácido succínico e Folin-Ciocalteu foram adquiridos da Fluka (Steinheim, Alemanha). Todos os demais padrões e reagentes utilizados foram de grau analítico.

2.2 Amostras

2.2.1 Mosto de uva

Para produção do mosto foram utilizadas uvas híbridas, *Vitis labrusca* e *Vitis vinífera L.*, das variedades Goethe, Villenave, Niágara e Chardonnay cultivadas na região de Campos Novos-SC, Brasil (lat. 27°1'83"S e long. 50°4'18"O). O mosto foi obtido a partir do desengace, esmagamento e prensagem das uvas. Posteriormente o mosto foi clarificado (7 mL L⁻¹ de solução de bentonite) e sulfitado (30 mg L⁻¹ Vinoaromax AEB Spa – Brescia – Itália).

2.2.2 Vinho base

Para produção do vinho base, o mosto obtido no item 2.2.1 foi fermentado com leveduras *Saccharomyces cerevisiae* PB2019 (Fermol Blanc-AEB Spa—Bréscia, Italy) em tanques de aço-inox, estabilizado a frio e sulfitado (30 mg L⁻¹ Vinoaromax - AEB Spa – Brescia – Itália).

2.2.3 Elaboração dos espumantes

Para produção dos espumantes foi utilizado o método Tradicional. Ao vinho base (item 2.2.2) foi adicionado 26 g L⁻¹ de açúcar invertido para obtenção de pressão de 6 atm, foi utilizado *Saccharomyces cerevisiae* PB2002 (Fermol Reims Champagne - AEB Spa - Bréscia, Italy) e 15 g hL⁻¹ de coadjuvante para *remuage* que age como clarificante (Compact gel – AEB – Brescia – Italia). Os vinhos foram armazenados a 17°C até que a segunda fermentação fosse completada. O

processo de armazenamento sobre borras (17°C) foi avaliado em três diferentes tempos 8, 16 e 24 meses, sendo que os espumantes iniciaram o processo de remuage (*riddled*) 2 meses antes da degola, 6, 14 e 22 meses antes da degola. Posteriormente foram estabilizados a frio, degolados, rolhados e engaiolados. Os espumantes com três tempos distintos de contato com a borra foram armazenados em ambiente controlado (17°C e ausência de luz) até a realização das análises.

2.3 Parâmetros enológicos clássicos

Sólidos solúveis totais, pH, acidez total (g L^{-1} ácido tartárico), acidez volátil (g L^{-1} ácido acético), SO_2 livre (mg L^{-1}), extrato seco (g L^{-1}), cinzas (g L^{-1}), açúcar residual (g L^{-1}) e teor alcoólico (% v/v), foram determinados conforme métodos da Organização Internacional da Uva e do Vinho (OIV, 2012).

2.4 Análises espectrofotométricas

Os espumantes foram analisados utilizando espectrofotômetro UV-Vis (Hitachi U 2010, CA, USA) quanto ao teor de polifenóis totais, orto-difenóis, flavonóis, A_{420} e atividade antioxidante.

A concentração de polifenóis totais nos espumantes foi determinada pelo método Folin-Cicalteu (Singleton e Rossi, 1965) e os resultados foram expressos em mg ácido gálico por litro de vinho (GAE L^{-1}). A absorvância a 420 nm (A_{420}) das amostras foi determinada diretamente em cubeta de 1 mm no comprimento de onda de 420nm (Glories, 1984). A determinação dos orto-difenóis (reação de Arnow) foi realizada de acordo com Flanzky (2000), utilizando o reativo de Arnow e formação de complexo do molibdênio, presente no reativo, com os compostos orto-, di- e tri-fenóis presente no vinho. A leitura da absorvância foi realizada em 500 nm. O resultado obtido foi expresso em mg de catequina L^{-1} . A determinação de flavonóis totais foi realizada a partir da leitura da absorvância em 360 nm. Os resultados foram expressos em quercetina mg L^{-1} .

A atividade antioxidante *in vitro* foi avaliada utilizando os métodos: DPPH (1,1 difenil-2-picrilhidrazil) de acordo com de acordo com Kim, Guo e Packer (2002), ABTS (ácido 2,2-azinobis-(3-etilbenzotiazolina)-6-ácido sulfônico) de acordo com Re, e colaboradores (1999). Os resultados foram expressos em mMol TEAC L^{-1} (atividade antioxidante

equivalente ao Trolox, 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico).

2.5 Análise sensorial

Os espumantes foram submetidos à análise sensorial por uma equipe de 9 julgadores, sendo 7 homens e duas mulheres com idades entre 25 e 53 anos. Para levantamento inicial dos termos que descrevessem as características dos espumantes foram escolhidas 4 amostras que representavam o universo de variação entre as amostras a serem analisadas, ou seja foram escolhidas amostras que apresentavam diferenças marcantes de aroma, coloração e gosto. As 4 amostras foram apresentadas simultaneamente solicitando-se aos provadores que descrevessem as características percebidas nas amostras, após cada provador ter gerado seus próprios termos, os mesmos foram quantificados, foram gerados no total 39 termos de características sensoriais, os que foram citados mais vezes foram separados para discussão com o grupo sob supervisão de um moderador e então foram agrupados os termos semelhantes e eliminados os não percebidos. Em 2 sessões posteriores de avaliação de amostras foi elaborada uma ficha de avaliação contendo os termos descritivos escolhidos em consenso com a equipe sensorial. Foi utilizada uma escala linear não estruturada apêndice A. Os seguintes descritores e escala de avaliação foram selecionados pelos julgadores para compor a ficha de avaliação sensorial: perlage (imperceptível a muito intenso); efervescência (imperceptível a muito intenso); espuma (pouco persistente a muito persistente); cor amarelo palha a amarelo com tons marrons - envelhecido). Os demais atributos: aroma frutado, aroma fermentado, adstringência, amargor e acidez foram avaliados na escala como imperceptível e muito intenso, também foi avaliada a impressão global referente ao conjunto dos atributos como ruime excelente. Após os julgadores foram avaliados em 5 sessões quanto a repetibilidade dos julgadores, onde foi realizada a análise de variância para os resultados de cada julgador, não tendo sido eliminado nenhum julgador.

Para avaliação das amostras, os testes foram conduzidos em cabines individuais com luz branca. As amostras da mesma variedade (4 ± 1 °C) foram servidas randomicamente em taças de espumantes identificadas com códigos randômicos, com a finalidade de avaliar a influência do tempo sobre as borras do vinho. Todos os vinhos foram avaliados em triplicata.

A análise sensorial foi aprovada pelo comitê de ética em pesquisa com seres humanos da Universidade Federal de Santa Catarina (CAAE:01602112.0.0000.0121).

2.6 Análise Estatística

Todas as análises foram realizadas em duplicata em duas garrafas de cada amostra e os resultados foram expressos como média desses valores. O software STATISTICA v. 11.0 (2011) (Stat Soft Inc., Tulsa, OK, EUA) foi utilizado para as análises de variância (ANOVA), teste Tukey ($p < 0,05$), e análise de correlação.

3 Resultados e discussão

3.1. Parâmetros enológicos clássicos

Os resultados referentes aos parâmetros enológicos clássicos dos mostos das uvas Niágara, Goethe, Chardonnay e Villenave estão descritos na Tabela 1.

Os mostos das variedades Niágara e Chardonnay apresentaram as maiores concentrações de sólidos solúveis (17,6 °Brix) e a menor concentração observada foi para a uva Goethe com 13,2 °Brix. A acidez total mais elevada foi da variedade Chardonnay com 10,87 g L⁻¹ em equivalentes de ácido tartárico e a menor no mosto de Niágara (6,75 g L⁻¹), esses valores elevados de acidez e baixas concentrações de sólidos solúveis indicando período de maturação com acidez pronunciada, o que é importante para os espumantes.

Tabela 1. Parâmetros enológicos clássicos dos mostos utilizados para elaboração do vinho base.

Cultivar	Niágara	Goethe	Chardonnay	Villenave
Sólidos Solúveis (°Brix)	17,6±0,2 ^c	13,2±0,1 ^a	17,6±0,1 ^c	14,8±0,3 ^b
Sólidos Solúveis (°Babo)	15,4±0,2 ^c	9,8±0,1 ^a	15,4±0,2 ^c	12,9±0,3 ^b
pH	3,2±0,1 ^a	3,6±0,1 ^b	3,3±0,1 ^a	3,3±0,1 ^a
Densidade	1076±3 ^c	1048±3 ^a	1076±3 ^c	1063±3 ^b
Acidez total (gL ⁻¹ tartárico)	6,75±0,12 ^a	7,27±0,18 ^b	10,87±0,11 ^d	7,8±0,13 ^c

Os resultados são expressos como médias ± desvio padrão de triplicatas de análises do mosto. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre as amostras (p<0.05).

Os parâmetros enológicos clássicos dos vinhos base estão descritos na Tabela 2. O maior teor de acidez total foi observado para o vinho base da variedade Chardonnay (8,25 gL⁻¹) e o menor na amostra de vinho base da variedade Villenave (4,11 gL⁻¹). Quanto a acidez volátil, indicativo das boas práticas de vinificação, todos os vinhos base estão de acordo com a legislação brasileira, no máximo 1,2 gL⁻¹ em equivalentes de ácido acético (BRASIL, 2004).

Tabela 2. Parâmetros enológicos clássicos dos vinhos base utilizados para elaboração dos espumantes

Parâmetros	Chardonnay	Villenave	Niagara	Goethe
Acidez total (g/L ácido tartárico)	8,25±0,21 ^c	4,11±0,15 ^a	5,25±0,25 ^b	5,32±0,12 ^b
Acidez volátil (g/L ácido acético)	0,68±0,14 ^a	0,79±0,18 ^a	0,74±0,19 ^a	0,75±0,12 ^a
SO ₂ livre mg L ⁻¹	57,6±0,4 ^b	25,6±0,6 ^a	54,4±0,3 ^b	25,6±0,5 ^a
Extrato seco g L ⁻¹	22,3±0,2 ^c	23,8±0,4 ^d	17,4±0,3 ^a	21,0±0,4 ^b
Açúcar residual g L ⁻¹	2,1±0,2 ^c	2,5±0,1 ^d	1,8±0,2 ^b	1,0±0,1 ^a
Álcool %	10,0±0,4 ^a	9,7±0,3 ^{ab}	9,5±0,4 ^a	9,4±0,3 ^a
Cinzas g L ⁻¹	2,15±0,12 ^b	1,84±0,14 ^a	2,36±0,11 ^c	2,23±0,4 ^{bc}

Os resultados são expressos como médias ± desvio padrão de triplicatas de análises do vinho base. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas entre as amostras ($p < 0,05$).

As análises clássicas dos espumantes com diferentes tempos de envelhecimento sobre borra estão descritos na Tabela 3. Observou-se que o tempo de envelhecimento sobre borras não influenciou significativamente os parâmetros de acidez total, acidez volátil, extrato seco, cinzas, açúcar residual e teor alcoólico, independente da variedade de uva utilizada. Houve variação na concentração de dióxido de enxofre livre havendo uma redução na concentração ao longo do tempo de envelhecimento, o que pode ser justificado pela complexação do dióxido de enxofre para sua forma combinada ao longo do período de envelhecimento dos espumantes sobre as borras. Os resultados demonstram que práticas de vinificação apropriadas foram utilizadas e os valores observados para as amostras deste estudo encontram-se próximos das médias encontradas em espumantes produzidos em diferentes regiões vinícolas (POZO-BAYÓN et al. 2009, STEFENON et al. 2014; ZOECKLEIN 2002).

Tabela 3. Parâmetros enológicos clássicos, polifenóis totais, orto-difenóis, flavanóis totais, absorvância 420nm (A_{420}), em amostras de espumantes elaborados com diferentes variedades e com diferentes tempos de envelhecimento sobre borras (8, 16 e 24 meses).

Parâmetro	Chardonnay			Villeanave			Niágara			Goethe		
	8	16	24	8	16	24	8	16	24	8	16	24
Acidez total (g L ⁻¹)	6,30±0,15 ^a	6,39±0,14 ^a	6,40±0,15 ^a	4,35±0,15 ^a	4,36±0,13 ^a	4,33±0,13 ^a	4,85±0,15 ^a	4,88±0,14 ^a	4,90±0,13 ^a	5,20±0,13 ^a	5,56±0,16 ^b	5,580,16 ^b
Acidez volátil (g L ⁻¹)	0,65±0,05 ^a	0,77±0,06 ^b	0,75±0,06 ^b	0,52±0,06 ^a	0,55±0,07 ^a	0,55±0,04 ^a	0,52±0,05 ^a	0,57±0,06 ^a	0,57±0,04 ^a	0,70±0,06 ^a	0,75±0,04 ^a	0,76±0,05 ^a
SO ₂ livre (mg L ⁻¹)	40,2±0,3 ^c	38,4±0,4 ^b	35,3±0,5 ^a	26,3±0,3 ^b	16,0±0,3 ^a	16,0±0,3 ^a	31,0±0,4 ^c	25,0±0,5 ^b	23,0±0,7 ^a	28,3±0,5 ^c	24,2±0,8 ^b	20,3±0,3 ^a
Extrato seco reduzido (g L ⁻¹)	20,0±0,3 ^a	20,2±0,3 ^a	20,3±0,4 ^a	14,2±0,3 ^a	14,2±0,4 ^a	14,3±0,4 ^a	17,5±0,3 ^a	17,5±0,4 ^a	17,6±0,3 ^a	21,3±0,3 ^a	21,7±0,5 ^a	21,9±0,4 ^a
Cinzas (g L ⁻¹)	1,51±0,05 ^b	1,54±0,08 ^b	1,52±0,10 ^b	1,78±0,05 ^a	1,75±0,09 ^a	1,71±0,08 ^a	1,98±0,06 ^a	1,97±0,07 ^a	1,95±0,08 ^a	1,97±0,05 ^a	1,98±0,07 ^a	1,98±0,08 ^a
Açúcar residual (g L ⁻¹)	1,0±0,1 ^a	1,0±0,1 ^a	1,0±0,1 ^a	1,0±0,1 ^a	1,0±0,1 ^a	1,0±0,1 ^a	1,0±0,1 ^a	1,0±0,1 ^a	1,0±0,1 ^a	1,0±0,1 ^a	1,0±0,1 ^a	1,0±0,1 ^a
Teor alcoólico (%)	11,5±0,2 ^a	11,4±0,3 ^a	11,5±0,2 ^a	11,3±0,2 ^a	11,2±0,3 ^a	11,3±0,1 ^a	11,0±0,1 ^a	11,1±0,1 ^a	11,0±0,3 ^a	10,9±0,2 ^a	10,8±0,2 ^a	10,8±0,3 ^a
Polifenóis totais (mg×L ⁻¹ GAE)	303,3±1,7 ^a	313,9±4,0 ^b	320,4±4,0 ^c	248,8±1,7 ^a	261,8±3,8 ^b	275,1±8,0 ^c	332,25±5,3 ^b	344,5±4,1 ^c	326,1±12,4 ^a	316,3±6,4 ^b	319,6±3,5 ^b	305,7±7,2 ^a
Orto-difenóis	60,14±1,1 ^b	63,6±7,7 ^b	53,5±3,8 ^a	34,2±0,7 ^a	38,5±3,4 ^b	36,9±2,7 ^{ab}	73,2±1,1 ^b	67,8±2,7 ^a	68,6±1,9 ^a	43,9±1,1 ^a	47,7±4,2 ^a	57,4±3,0 ^b
Flavanóis totais A420*	9,85±0,12 ^a	10,13±0,09 ^b	9,99±0,11 ^a	5,62±0,11 ^c	5,03±0,13 ^b	4,77±0,05 ^a	11,51±0,10 ^a	12,15±0,12 ^b	11,79±0,15 ^a	11,98±0,08 ^a	13,05±0,09 ^c	12,35±0,10 ^b
	0,449 ^b	0,426 ^a	0,443 ^b	0,306 ^a	0,339 ^b	0,349 ^b	0,482 ^c	0,421 ^b	0,403 ^b	0,800 ^a	0,827 ^b	0,863 ^c

Os resultados são expressos como médias ± desvio padrão de duplicatasde análises de duas garrafas de espumantes. Letras diferentes para cada variedade com os diferentes tempos sobre borras indicam diferenças significativas entre as amostras ($p<0,05$).GAE equivalente em ácido gálico

3.2. Atividade antioxidante, polifenóis totais e A_{420}

Os resultados dos parâmetros: polifenóis totais, orto-difenóis, flavonóis e A_{420} estão descritos na Tabela 3, os resultados mostraram diferenças significativas entre as amostras de espumante da mesma variedade quando avaliado o tempo de envelhecimento sobre borras, considerando que os compostos fenólicos apresentam a capacidade de capturar radicais livres e suas propriedades antioxidantes dependem de suas estruturas químicas e capacidade em deslocalizar pares de elétrons (NOGALES et al. 2012) são importantes parâmetros analisados.

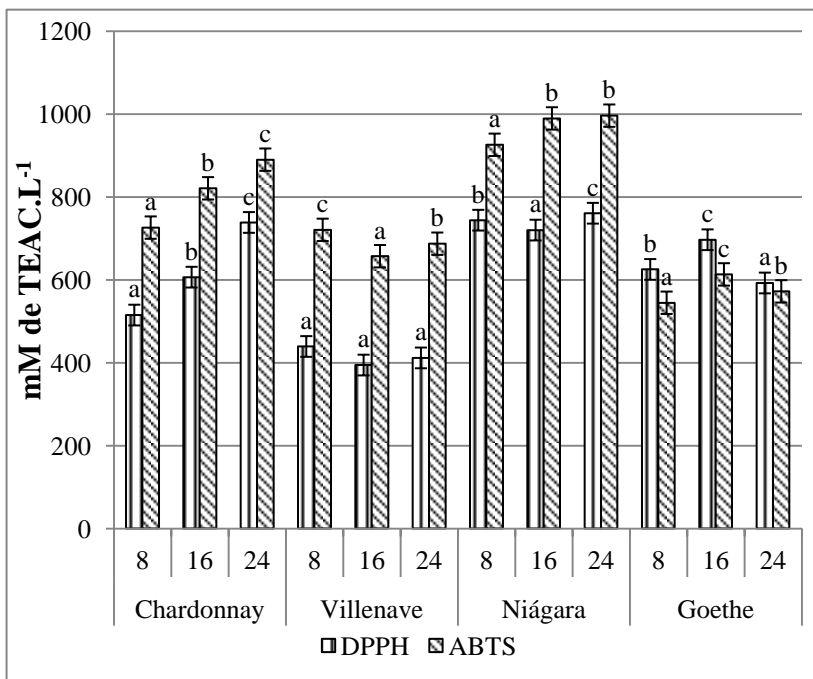
As maiores concentrações de polifenóis totais foram obtidas nas amostras de espumante Niágara, sendo a maior concentração a amostra com 16 meses de envelhecimento sobre borras 344,50GAE mg L⁻¹. Os teores de polifenóis totais observados neste amostra de espumante apresenta-se em concentrações menores do que em espumantes da variedade Chardonnay e assemblages produzidos na Serra Gaúcha (455,75 a 539,96 em mg L⁻¹ catequina) (STEFENON et al. 2014) e concentrações maiores do que em *Champagnes* de Pinot Noir, e Chardonnay franceses(176,23 a 195,80 em GAE mg L⁻¹)(CHAMKHA et al., 2003). Nos espumantes elaborados com as uvas Chardonnay Villenave observou-se um aumento na concentração de polifenóis totais durante o tempo envelhecimento sobre borras. Para as amostras de espumantes da variedade Goethe e Niágara a maior concentração de polifenóis totais foi observada nas amostras de espumantes com 16 meses sobre borras. A variação na concentração dos polifenóis totais com o tempo de envelhecimento sobre borras pode ser justificado com base na adsorção e liberação dos compostos fenólicos pelos produtos da autólise das leveduras, também pelas reações de polimerização características dos compostos fenólicos, pela hidrólise de compostos glicosilados e por reações de oxidação, sendo que as reações de oxidação que ocorrem no início do processo tem grande afinidade por moléculas pequenas enquanto que as moléculas maiores tendem a se oxidar mais facilmente com o tempo(CADAHÍA et al., 2009; TORCHIO et al., 2012; HERNANZ et al., 2009, BOSCH-FUSTÉ et al., 2007; STEFENON et al., 2014).

A absorvância a 420 nm é considerada como um indicador do grau de escurecimento “*browning*” de vinhos brancos e espumantes (FERREIRA-LIMA, BURIN; BORDIGNON-LUIZ, 2013). Os maiores valores foram observados para os espumantes Goethe indicando a

ocorrências de reações de escurecimento. Observa-se ainda que os espumantes elaborados com a variedade Villenave e Goethe apresentaram um aumento da A_{420nm} conforme o aumento do tempo de envelhecimento sobre borras.

Quanto a atividade antioxidante as amostras de espumantes da variedade Chardonnay e Niágara apresentaram um aumento quanto maior o tempo de envelhecimento sobre borras, independente do método de análise utilizado (DPPH e ABTS), conforme observa-se na Figura 1. A maior atividade antioxidante foi observada no espumante elaborado com a variedade Niágara envelhecido sobre borras por 24 meses e o espumante da variedade Chardonnay também envelhecido sobre borras por 24 meses. As amostras de espumante da variedade Goethe e Villenave apresentaram valores de atividade antioxidante similares mesmo com tempos de envelhecimento sobre borras diferentes. A diferença entre os resultados de atividade antioxidante nos espumantes elaborados com diferentes variedades e tempos de envelhecimento sobre borras pode ser justificado pelo perfil de compostos fenólicos de cada variedade de uva, e também pelas leveduras que de acordo com o meio de crescimento diferenciado devido a utilização de diferentes variedades e o tempo sobre as borras sofrem modificações (GALLARDO-CHÁCON et al., 2010; RIBEREAU-GAYON et al., 2006). Considerando que as proteínas e glucanas são os principais responsáveis pela atividade antioxidante da parede celular das leveduras, em particular os grupos tióis de proteínas desnaturadas que apresentam um relevante papel no efeito antioxidante da parede celular de leveduras (JAEHRIG et al., 2007; 2008) essas modificações na parede celular pode propiciar diferentes resultados para cada variedade de espumante analisado.

Figura 1 Atividade antioxidante *in vitro* (DPPH e ABTS) para as amostras de vinhos espumantes com diferentes tempos de envelhecimento sobre borras: 8, 16 e 24 meses.



Colunas com letras diferentes para cada variedade indicam diferenças significativas entre as amostras com diferentes tempos de envelhecimento ($p \leq 0,05$) (teste de Tukey).

A análise de correlação entre os resultados obtidos nas análises químicas dos vinhos espumantes mostrou que o conteúdo total de polifenóis apresentou correlação positiva e significativa com a atividade antioxidante das amostras, sendo que alta correlação positiva ($R = 0,89$) foi observada entre a atividade antioxidante determinada pelo método DPPH e teor de polifenóis totais, correlações positivas e significativas também foram encontradas entre os métodos ABTS e DPPH ($R = 0,82$). A atividade antioxidante pelos métodos DPPH e ABTS também apresentaram correlações positivas e significativas para os compostos *orto*-difênóis e para os flavonóis totais.

Pozo-Bayón e colaboradores (2009) relatam que muitos fatores estão envolvidos na composição de vinhos espumantes, como a variedade de uvas, rendimento de vinhedo, qualidade do vinho base e as leveduras utilizadas na segunda fermentação, sendo que os autores concordam que a segunda fermentação e o tempo de envelhecimento sobre borras são os fatores mais importantes para explicar a qualidade e as características sensoriais de distintos vinhos espumantes.

3.3. Análise sensorial

As amostras foram apresentadas aos julgadores por variedade e os resultados da intensidade dos atributos sensoriais estão apresentados na Figura 2. Quanto ao atributo cor os espumantes apresentaram cor amarelo palha com exceção da amostra de espumante da variedade Goethe, que apresentou valores altos de intensidade indicando a cor amarela com tons marrons, típica de escurecimento perceptível “*browning*”. A cor do espumante da variedade Goethe está em concordância com as análises espectrofotométricas que apresentaram valores altos de A_{420nm} .

Ainda na avaliação visual poucas diferenças foram percebidas pelos julgadores com referências aos atributos perlage, efervescência e espuma com exceção das amostras de espumante Villenave com 24 meses que apresentaram maiores valores para efervescência e espuma que as amostras com menor tempo de envelhecimento.

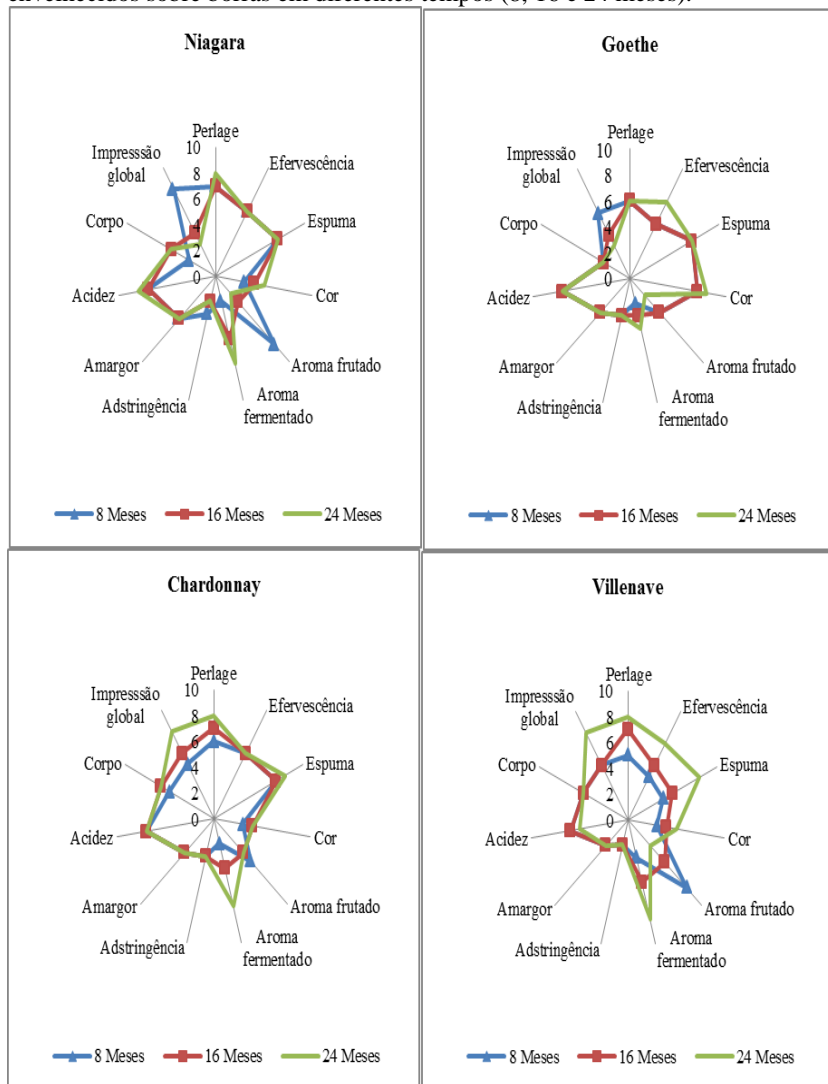
Na avaliação gustativa, os parâmetros de amargor, adstringência, acidez e corpo não apresentaram diferenças perceptíveis para os julgadores entre as amostras.

Em relação aos atributos de aroma foi observado que conforme o aumento do tempo de envelhecimento, houve diminuição da intensidade do aroma frutado e aumento da intensidade do aroma fermentado. O atributo impressão global aumentou com o aumento do tempo de envelhecimento sobre borras para as amostras de espumantes Villenave e Chardonnay e diminuiu para as amostras das variedades Goethe e Niágara assim pode ser observado uma relação entre o aumento do aroma fermentado, aroma terciário, nos espumantes das variedades Chardonnay e Villenave e o aumento da sua impressão global.

O aroma das amostras de espumantes das variedades Goethe e Niágara foi relacionado com características frutadas (aromas primários),

e as amostras com o menor tempo de envelhecimento sobre borras (8 meses) apresentaram maior intensidade na impressão global.

Figura 2. Intensidade dos atributos sensoriais dos espumantes elaborados com as variedades de uva Niágara (a), Goethe (b), Chardonnay (c) e Villenave (d), envelhecidos sobre borras em diferentes tempos (8, 16 e 24 meses).



4. Conclusão

O tempo de envelhecimento sobre borras influenciou significativamente a composição química e sensorial das amostras de espumante elaborados a partir das variedades de uva Niágara, Goethe, Villenave e Chardonnay. Conforme o aumento do tempo de envelhecimento sobre borras os espumantes da variedade Chardonnay e Niágara apresentaram aumento nos teores de polifenóis totais e atividade antioxidante. Enquanto os espumantes da variedade Goethe apresentaram aumento na absorbância a 420 nm, indicando escurecimento destes espumantes conforme o aumento do tempo de envelhecimento sobre borras.

Na avaliação sensorial observou-se que os espumantes das variedades Niágara e Goethe apresentaram melhor impressão global quando permaneceram menor tempo de envelhecimento sobre borras (8 meses) momento em que o atributo de aroma frutado foi mais intenso,. Por outro lado, os espumantes elaborados com as variedades Villenave e Chardonnay apresentaram os melhores resultados de impressão global para as amostras que permaneceram maior tempo de envelhecimento sobre borras (24 meses) e o aroma mais intenso foi o fermentado, aromas terciários, que podem ser atribuídos a autólise das leveduras, aromas típicos de espumantes elaborados pelo método Tradicional.

Os resultados desta pesquisa indicam que as variedades de uva Goethe e Niágara são indicadas para elaboração de espumantes com menor tempo de envelhecimento sobre borras, enquanto que as variedades Villenave e Chardonnay são indicadas para elaboração de espumantes com maior tempo de envelhecimento sobre borras.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a Embrapa pela bolsa concedida ao estudante Vinícius Caliarie a Fapesc pelo suporte financeiro do projeto.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse estudo foi verificado que as variedades de uvas apresentam forte efeito na elaboração de espumantes, sendo que as variedades inovadoras mostraram elevadas concentrações de ésteres principalmente nos espumantes elaborados com as variedades Moscato Embrapa e Villenave e os compostos acetato de isoamila, hexanoato de etila, octanoato de etila, linalol, ácido octanóico e ácido hexanóico apresentaram elevados OAVs. A análise de componentes principais dos compostos voláteis das amostras de espumantes mostrou uma evidente separação entre as amostras elaboradas com variedades inovadoras Villenave, Moscato Embrapa e Niágara e os espumantes elaborados com as variedades clássicas. Os resultados indicam que as variedades inovadoras apresentam características particulares e diferenciadas principalmente com relação à composição volátil sendo uma alternativa para elaboração de espumantes brasileiros diferenciados.

Na avaliação da influência dos métodos de elaboração de espumantes, a análise da composição volátil de espumantes Moscato Giallo demonstrou que os métodos influenciam significativamente nas características voláteis dos vinhos espumantes produzidos. Os espumantes elaborados pelos métodos Tradicional e Charmat apresentaram a maior concentração de compostos voláteis, principalmente octanoato de etila, linalol, α -terpineol, 2-fenil-etanol, ácido hexanóico e ácido octanóico, o que caracteriza estes espumantes como de aromas frutados e florais. O espumante elaborado pelo método Asti apresentou a menor concentração de compostos voláteis. A análise multivariada de componentes principais (ACP) separou os espumantes Moscato Giallo em três grupos distintos confirmando que os métodos de elaboração Tradicional, Charmat e Asti influenciam a composição volátil dos vinhos espumantes.

O tempo de envelhecimento sobre borras demonstrou aumento na atividade antioxidante nas amostras de espumantes das variedades Chardonnay e Niágara, com boa correlação com o teor de polifenóis totais. Na avaliação sensorial observou-se que os espumantes elaborados com as variedades Niágara e Goethe apresentaram os melhores resultados de impressão global para as amostras com menor tempo de envelhecimento sobre borras “*sur lie*” (8 meses). Os aromas observados foram os frutados, característicos de aromas primários. Os espumantes elaborados com as variedades Villenave e Chardonnay apresentaram os melhores resultados de impressão global quando permaneceram maior tempo em contato com as borras (24 meses) e o aroma característico foi

o fermentado e aromas terciários, que podem ser atribuídos a autólise das leveduras, aromas típicos de espumantes elaborados pelo método Tradicional. Os resultados desta pesquisa mostram que para os espumantes das variedades Goethe e Niágara a elaboração utilizando o menor tempo sobre borras é indicado, enquanto que para os espumantes das variedades Villenave e Chardonnay é indicado elaboração utilizando maior tempo sobre borras.

Os resultados desta pesquisa em especial as características aromáticas e sensoriais do espumante, avaliando a influência do método, das variedades como também do tempo de envelhecimento sobre borras são dados relevantes para o setor enológico brasileiro, pois gera importantes subsídios para o setor, além da publicação dos dados no meio acadêmico.

REFERÊNCIAS

ALONSO, A. M., GUILLÉN, D. A, BARROSO, C. G., PUERTAS, B., GARCÍA, A. Determination of antioxidant activity of wine byproducts and its correlation with polyphenolic content. **Journal of agricultural and food chemistry**, v.50, p.5832–5836, 2002.

AMERINE, M. A. The maturation of wine grapes. **Wines and Vines**, v.37, n.10, p. 27-32, 1956.

ANTALICK, G.; PERELLO, M.C.; REVEL, G., Development, validation and application of a specific method for the quantitative determination of wine esters by headspace-solid-phase microextraction-gas chromatography–mass spectrometry. **Food Chemistry**, v.121, p.1236–1245, 2010.

AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U.A. **Biotecnologia Industrial** – Biotecnologia na produção de alimentos. V. 4. São Paulo: Edgar Blücher, 2001, 523p.

AZNAR, M.; ARROYO, T. Analysis of wine volatile profile by purge-and-trap–gas chromatography–mass spectrometry: Application to the analysis of red and white wines from different Spanish regions. **Journal of Chromatography A**, v. 1165(1–2), p. 151–157, 2007.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v.99, p.191-203, 2006.

BATISTA, L.; MONTEIRO, S.; LOUREIRO, V.B.; TEIXEIRA A.R.; FERREIRA R.B. Protein haze formation in wines revisited. The stabilising effect of organic acids, **Food Chemistry**, v.122, p.1067–1075, 2010.

BAUMES, R. (2000). *Enología: fundamentos científicos y tecnológicos. Los constituyentes volátiles de la etapa fermentativa*. C. Flanzky, Mundi-Prensa, Madrid, Spain, pp. 147–158.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Food chemistry** (2nd ed.). Berlin: Springer-Verlag, pp. 319–377, 1999.

BENZIE I.F.F.; STRAIN J.J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: the FRAP assay. **Analytical Biochemistry**, v.239, p.70–76, 1996.

BOOTS, A. W.; HAENEN, G. R. M. M.; BAST, A. Health effects of quercetin: From antioxidant to nutraceutical. **European Journal of Pharmacology**, v.585, p.325-337, 2008.

BORDIGA, M., RINALDI, M., LOCATELLI, M., PIANA, G., TRAVAGLIA, F., COÏSSON, J. D., ; ARLORIO, M. 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.

BOSCH-FUSTÉ, J; RIU-AUMATEL, M.; GUADAYOL, J.; CAIXACH, J.; LÓPEZ-TAMAMES, E.; BUXADERAS, S.; Volatile profiles of sparkling wines obtained by three extraction methods and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis. **Food chemistry**, v.105, p.428-435 2007.

BOULTON, R.B.; SINGLETON, V.L.; BISSON, L.F. **Principles and practice of winemaking**, 2º ed, Chapman; Hall, New York, 604p., 1998.

BRASIL. Lei n. 10.970, de 12 de novembro de 2004. Altera dispositivos da Lei n. 7.678, de 8 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação, comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, seção 1, p. 1, 16 novembro 2004.

BRISSENET, F.; MAUJEAN, A. Identification of some foam-active compounds in champagne base wines. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.42, p.97–102, 1991.

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

CABAROGLU, T; CANBAS, A.; BAUMES, R. L.; BAYONOVE, C. L.; LEPOUTRE, J. P.; GÜNATA, Y. Z. Aroma COMPOSITION OF A WHITE WINE OF *Vitis vinifera* L. cv. Emir as affected by skin contact. **Journal of Food Science**, n.62, v.4, p.680-683, 1997.

CADAHÍA E, SIMÓN B.F, SANZ M, POVEDA P, COLIO J. Chemical and chromatic characteristics of Tempranillo, Cabernet Sauvignon and Merlot wines from DO Navarra aged in Spanish and French oak barrels. **Food Chemistry**, v.115 p.639–649, 2009.

CALIARI, V. BURIN, V.M., ROSIER, J.P., BORDIGNON-LUIZ, M.T. Aromatic profile of Brazilian sparkling wines produced with classical and innovative grape varieties. **Food Research International**. v.62, p.965-973, 2014.

CAMARGO, U. A. **Uvas americanas e híbridas para processamento em clima temperado**. Sistema de produção 2, 2003. Disponível em:<<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>>. Acesso: 22 nov 2011.

CAMARGO, U.A.; ZANUZ, M.C. **Embrapa 131-Moscato Embrapa - nova variedade para a elaboração de vinho branco**. Comunicado Técnico, 24, EMBRAPA Uva e Vinho 1997,4p.

CAMPO, E.; CACHO, J.; FERREIRA, V. The chemical characterization of the aroma of Dessert and sparkling White wines (Pedro Ximénez, Fino, Sauternes, and Cava) by Gas Chromatography-Olfactometry and Chemical Quantitative Analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 2477-2484, 2008.

CAO, G.; SOFIC, E.; PRIOR, R. L. Antioxidant and prooxidant behaviour of flavonoids: Structure activity relationships. **Free Radical Biology ; Medicine**, v. 22, p. 749-760, 1997.

CARIDI, A. Enological functions of parietal yeast mannoproteins. **Antonie Van Leeuwenhoek International Journal of General and Molecular Microbiology**, v.89, p.417-422, 2006.

CARVALLO, J.; LABBE, M.; PÉREZ-CORREA, J.R.; ZAROR, C.; WISNIAK, J. Modelling methanol recovery in wine distillation stills with packing columns. **Food Control**, v.22, p. 1322-1332, 2011.

CASEY, J.A. (1988) *The Australian Grapegrower and Winemaker*, 19.

CASTILLO-MUNÓZ, N., GÓMEZ-ALONSO, S., GARCÍA-ROMERO, E., HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I., Flavonol profiles of *Vitis*

vinifera white grape cultivars, **Journal of Food Composition and Analysis**, v.23, p. 699–705, 2010.

CASTILLO-SÁNCHEZ, J.J.;MEJUTO, J.C.; GARRIDO, J.; GARCÍA-FALCÓN, S.Influence of wine-making protocol and fining agents on the evolution of the anthocyanin content, colour and general organoleptic quality of Vinhão wines. **Food Chemistry**, v.97, p.130-136, 2006.

CASTRO, R.; NATERA MARÍN, R.; DE VALME GARCIA MORENO, M.; GARCIA BARROSO, C. Optimisation of headspace solid-phase microextraction for the analysis of volatile phenols in wine, **Journal of Chromatography A**, v.995, p.11-20, 2003.

CAVAZZA, A., G. VERSINI, M.S. GRANDO, F. ROMANO. Variabilità indotta dai ceppi di lievito nella rifermentazione dei vini spumanti. **Industrie Bevande** v.19 p.225-228, 1990.

CHALIER, P.; ANGOT, B.; DELTEIL, D.; DOCO, T.; GUNATA, Z. Interactions between aroma compounds and whole mannoprotein isolated from *Saccharomyces cerevisiae* strains. **Food Chemistry**, v. 100, 22–30, 2007.

CHAMKHA, M., CATHALA, B., CHEYNIER, V., ; DOUILLARD, R. .Phenolic composition of champagnes from Chardonnay and Pinot Noir vintages. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51(10), p.3179–84, 2003.

CHEMOLLI, M.; BONA,E.; TONON, C.;MALOSSINI, U.; BOTURRA, M.; GRANDO, M. S. MESCALCHI, E.; PORRO, D.; **La Tutela della vitivinicoltura in Trentino**. Trento: Grafiche Futura, 2011, 294 p.

CHEYNIER, V. Flavonoids in Wine . In: ANDERSEN, O. M.; MARKHAM, K. **Flavonoids Chemistry,Biochemistry and Applications**. London New York. Taylor ; Francis Group 2006.p 263-318.

CILINDRE, C., LIGER-BELAIR, G., VILLAUME, S., JEANDET, P., ; MARCHAL, R. Foaming properties of various Champagne wines depending on several parameters: grape variety, aging, protein and CO2 content. **Analytica Chimica Acta**, v.660(1-2), p.164–70, 2010.

CLARKE, R.J.; BAKKER, J. **Wine Flavour Chemistry**. Oxford, U K, Blackwell Publishing Ltd, 2004, 339p.

COELHO, E.; COIMBRA, M. A.; NOGUEIRA, J.M.F.; ROCHA, S. M. Quantification approach for assessment of sparkling wine volatiles from different soils, ripening stages, and varieties by stir bar sorptive extraction with liquid desorption. **Analytica Chimica Acta**, v.635, p.214-221, 2009.

COELHO, E.; ROCHA, S.M.; COIMBRA, M.A. Foamability and Foam Stability of Molecular Reconstituted Model Sparkling Wines, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.59, p.8770-8778, 2011.

COETZEE, C.; DU TOIT, W.J.; A comprehensive review on Sauvignon blanc aroma with a focus on certain positive volatile thiols. **Food Research International**, 2011 doi:10.1016/j.foodres.2011.09.017

COUNCIL REGULATION (EC) N° 1493/1999 of 17 may 1999 on the common organization of the market in wine 1179/1-84.

COZZOLINO, D.; KWIATKOWSKI, M. J.; PARKER, M.; CYNKAR, W. U.; DAMBERGS, R. G.; GISHEN, M.; HERDERICH, M. J. Prediction of phenolic compounds in red wine Fermentations by visible and near infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 513, p. 73-80, 2004.

DAUDT, C. E.; SIMON, J. A. Um método rápido para análise de glicose em mostos e sua quantificação em algumas variedades no Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, v. 31, p. 697-701, 2001.

DEMARETZ, V.; ROSENFELD, E.; SALMON, J.M. Oxygen addition and sterol synthesis in *Saccharomyces cerevisiae* during enological fermentation. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.93(2), p.176-182, 2002.

DIAZ, C.; CONDE, J. E.; MÉNDEZ, J. J.; TRUJILLO, J. P. P. Volatile compounds of bottled wines with Denomination of Origin from the Canary Islands (Spain). **Food Chemistry**, v. 81, p. 447-452, 2003.

DOCÓ, T.; VUCHOT, P.; CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, M. Structural modification of arabinogalactans during aging on

lees. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.54, 150–157, 2003.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v.28, p.350–356, 1956.

DUFOUR, C.; BAYONOVE, C. L. Influence of wine structurally different polysaccharides on the volatility of aroma substances in a model system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.47, p.671–677, 1999.

DUPIN, I. V. S.; MCKINNON, B. M.; RYAN, C.; BOULAY, M.; MARKIDES, A. J.; JONES, G. P. Saccharomyces cerevisiae mannoproteins that protect wine from protein haze: Their release during fermentation and lees contact and a proposal for their mechanism of action. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.48, p.3098–3105, 2000.

DUTCOSKY, Silvia Deboni. **Análise Sensorial de Alimentos**. Curitiba: Editora Universitária Champagnat, 2ª Ed. Revista e ampliada, 2007. 239 p.

EDWARDS, R.; LYON, T.; LITWIN, S.E.; RABOVSKY, A.; SYMONS, J.D.; JALILI, T. Quercetin reduces blood pressure in hypertensive subjects. **The Journal of Nutrition**, v.137, p.2405–2411, 2007.

ESCOBAL, A.; IRIONDO, C.; LABORRA, C.; ELEJALDE, E.; GONZALEZ, I. Determination of acids and volatile compounds in red Txakoli wine by high performance liquid chromatography and gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 823, p. 349–354, 1998.

ETIÉVANT, P. X. Volatile Phenols determination in wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, USA, v. 29, p. 65–67, 1981.

ETIÉVANT, P.X. Wine. In: MAARSE, H. (Ed.). **Volatile compounds in foods and beverages**. New York: Marcel Dekker, 1991. p. 483–546.

FABANI, M. P.; RAVERA, M. J. ; WUNDERLIN, D. Markers of typical red wine varieties from the Valley of Tulum (San Juan-Argentina) based on VOCs profile and chemometrics. **Food Chemistry**, v.141(2), p.1055–1062, 2013.

FEDRIZZI, B.; MAGNO, F.; FINATTO, F.; VERSINI, G. Variation Of Some Fermentative Sulfur Compounds In Italian “Millesimè” Classic Sparkling Wines During Aging And Storage On Lees. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58, p.9716-9722, 2010.

FERNÁNDEZ-MAR, M. I., MATEOS, R., GARCÍA-PARRILLA, M. C., PUERTAS, B., ; CANTOS-VILLAR, E. Bioactive compounds in wine: Resveratrol, hydroxytyrosol and melatonin: A review. **Food Chemistry**, v.130(4), p.797–813, 2012.

FERRANDINO, A.; GUIDONI, S. Anthocyanins, flavonols and hydroxycinnamates: An attempt to use them to discriminate I L. cv ‘Barbera’ clones. **European Food Research ; Technology**,. v. 230, p.417–427, 2010.

FERREIRA, V., FERNANDEZ, P., PENA, C., ESCUDERO, A., ; CACHO, J. F. 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., LOPEZ, R. CACHO, J. F., Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.16, p.1659–1667, 2000.

FERREIRA, V., LOPEZ, R., ; AZNAR, M. (2002). Olfactometry and aroma extract dilution analysis of wines. In J. F. Jackson, ; H. F. Linskens (Eds.), *Molecular methods of plant analysis*, (89–122). Berlin: Springer-Verlag.

FERREIRA-LIMA, N. E.; BURIN, V. M.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Characterization of Goethe white wines: influence of different storage conditions on the wine evolution during bottle aging. **European Food Research and Technology**, v.237(4), p.509–520, 2013.

FEUILLAT, M. Yeast macromolecules: origin, composition, and enological interest. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.54(3), p.211-213, 2003.

FEUILLAT, M.; CHARPENTIER, C.; NGUYEN VAN LONG, T. Yeast mannoproteins: A new possible oenological adjuvant. **Bulletin de l'OIV**, v.71, p. 944–967, 1998.

FLANZY C. (2000). *Enologia Fundamentos Científicos y Tecnológicos* AMV ed., Madrid, Spain: Mundi Prensa

FRANÇOIS, J. M. A simple method for quantitative determination of polysaccharides in fungal cell walls. **Nature Protocols**, v.1, p.2995–3000, 2006.

FULEKI, T.; RICARDO-DA-SILVA, M. J. Effects of Variedade and Processing Method on the Contents of Catechins and Procyanidins in Grape Juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p.640-646, 2003.

GALLARDO-CHACÓN, J. J., VICHI, S., URPÍ, P., LÓPEZ-TAMAMES, E., ; BUXADERAS, S. (2010). Antioxidant activity of lees cell surface during sparkling wine sur lie aging. **International Journal of Food Microbiology**, v.143(1-2), p. 48–53, 2010.

GARLEB, K. A.; BOURQUIN, L. D.; FAHEY, G. J. Jr. Neutral monosaccharide composition of various fibrous substrates: A comparison of hydrolytic procedures and use of anion-exchange high-performance liquid chromatography with pulsed amperometric detection of monosaccharides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.37, p.1287–1293, 1989.

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

GATFIELD, I. L.; **Food Science. Technology-Today**, v.9, p.237, 1995.

GENOVESE, A., LAMORTE, S. A., GAMBUTI, A., ; MOIO, L. Aroma of Aglianico and Uva di Troia grapes by aromatic series. **Food Research International**, v.53(1), p.15–23, 2013.

GERBAUD, V.; GABAS, N.; LAGUERIE, C.; BLOUIN, J.; VIDAL, S.; MOUTOUNET, M. Effect of wine polysaccharides on the nucleation of potassium hydrogen tartrate in model solutions. **Chemical Engineering Research ; Design**, v.74, p.782–790, 1996.

GIL, M.; CABELLOS, J. M.; ARROYO, T.; PRODANOV, M. Characterization of the volatile fraction of young wines from the Denomination of Origin “Vinos de Madrid” (Spain). **Analytica Chimica Acta**, v. 563, p. 145-153, 2006.

GIOVANNINI, E.; MANFROI, E. **Viticultura e Enologia. Elaboração de grandes vinhos nos terroirs brasileiros**. Bento Gonçalves: IFRS, 2009. 344p.

GIUSTI, M.; SAONA-RODRIGUEZ, L. E.; WROLSTAD, R. E. Molar absorptivity and color characteristics of acylated and non-acylated pelargonidin-based anthocyanins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 4631-4637, 1999.

GLORIES, Y. La couleur des vins rouges 2^{ème} partie-Mesure origine et interpretation, **Conn Vigne Vin**, v. 18, p. 253-271, 1984.

GOMEZ-MIGUEZ, M. J.; CACHO, J. F.; FERREIRA, V.; VICARIO, I. M.; HEREDIA, F. J. Volatile components of Zalema white wines. **Food Chemistry**, v. 100(4), p. 1464–1473, 2007.

GONZÁLEZ, S. S.; BARRIO, E.; GAFNER, J.; QUEROL, A. Natural hybrids from *S.cerevisiae*, *S. bayanus* and *S. kudriavzevii* in wine fermentations. **FEMS Yeast Research**, v.6, p.1221–1234, 2006.

GONZÁLEZ-MANZANO, S., RIVAS-GONZALO, J. C., ; SANTOS-BUELGA, C. Extraction of flavan-3-ols from grape seed and skin into wine using simulated maceration. **Analytica Chimica Acta**, v.513(1), p.283–289, 2004.

GONZALEZ-RAMOS, D., QUIRÓS, M., ; GONZALEZ, R. Three different targets for the genetic modification of wine yeast strains resulting in improved effectiveness of bentonite fining. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.57, p.8373–8378, 2009.

GONZALEZ-RAMOS, D.; CEBOLLERO, E.; GONZALEZ, R. A recombinant *Saccharomyces cerevisiae* strain overproducing mannoproteins stabilizes wine against protein haze. **Applied and Environmental Microbiology**, v.74, p.5533–5540, 2008.

GONZALEZ-RAMOS, D.; GONZALEZ, R.; Genetic determinants of the release of mannoproteins of enological interest by *Saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p.9411–9416, 2006.

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

GRIS, E. F., MATTIVI, F., FERREIRA, E. A., VRHOVSEK, U., FILHO, D.W., PEDROSA, R. C. Stilbenes and tyrosol as target compounds in the assessment of antioxidant and hypolipidemic activity of *Vitis vinifera* red wines from Southern Brazil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.59, p.7954–7961, 2011.

GUADALUPE, Z.; AYESTARÁN, B. Effect of commercial mannoprotein addition on polysaccharide, polyphenolic, and color composition in red wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.56, p.9022–9029, 2008.

GUADALUPE, Z.; PALACIOS, A.; AYESTARÁN, B. Maceration enzymes and mannoproteins: A possible strategy to increase colloidal stability and color extraction in red wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, p.4854–4862, 2007.

GUERRA, C. **Compostos fenólicos do vinho**. In: *Vinho e saúde: vinho como alimento natural*. Bento Gonçalves: Ibravin, 2005. p 39–40.

GUILLOUX-BENATIER, M.; CHASSAGNE, D. Comparison of components released by fermented or active dried yeasts after aging on lees in a model wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 51, 746–751, 2003.

GÜRBÜZ, O.; ROUSEFF, J. M.; ROUSEFF, R. L. Comparison of aroma volatiles in commercial merlot and Cabernet Sauvignon wines

using gas chromatography– olfactometry and gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p. 3990–3996, 2006

GUTH, H. Identification of character impact odorants of different white wine varieties, **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.45, p.3027–3032, 1997.

HE, F.; MU, L.; YAN, G. L.; LIANG, N. -N.; PAN, Q. -H.; WANG, J. Biosynthesis of anthocyanins and their regulation in colored grapes. **Molecules**, v.15, p.9057–9091. 2010.

HEREDIA, F. J.; ARICHA, E. M. F.; GONZALO, J. C. R.; VICARIO, I. M.; BUELGA, C. S. Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes-I. Ph effect. **Food Chemistry**, v. 63, p.491-498, 1998.

HEYMANN, H.; NOBLE, A.C. Descriptive analysis of comercial Cabernet Sauvignon wines from California. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.38, p.41-44, 1987.

HIDALGO, P., PUEYO, E., POZO-BAYÓN, M. A., MARTÍNEZ-RODRÍGUEZ, A. J., MARTÍN-ÁLVAREZ, P., POLO, M. C. Sensory and analytical study of rosé sparkling wines manufactured by second fermentation in the bottle. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 52, 6640–6645, 2004.

HUMBERT-GOFFARD, A.; SAUCIER, C.; MOINE-LEDoux, V.; CANAL-LAUBERES, R. M.; DUBOURDIEU, D.; GLORIES, Y. An assay for glucanase activity in wine. **Enzyme and Microbial Technology**, v.34(6), p.537-543, 2004.

IBERN-GOMEZ, M., ANDRÉS-LACUEVA, C., LAMUELA-RAVENTOS, R. M., BUXADERAS, S., SINGLETON, V. L., ; DE LA TORRE-BORONAT, M. C. Browning of cava (sparkling wine) during aging in contact with lees due to the phenolic composition. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.51, p.29-36, 2000.

JACKSON, R.S. **Wine Science: Principle and Application**, California: Elsevier Academic Press, 3 ed., 2008, 751 p.

JACKSON, R.S. **Wine Tasting: A Professional Handbook**, California: Elsevier Academic Press, 1 ed., 2002, 269 p.

JAEHRIG, S.C., ROHN, S., KROH, L.W., FLEISCHER, L.G., KURZ, T., In vitro potential antioxidant activity of (1-N3), (1-N6)-beta-D-glucan and protein fractions from *Saccharomyces cerevisiae* cell walls. **Journal of Agriculture and Food Chemistry** v.55, p. 4710–4716, 2007.

JAEHRIG, S.C., ROHN, S., KROH, L.W., WILDENAUER, F.X., LISDAT, F., FLEISCHER, L.G., KURZ, T., Antioxidative activity of (1-N3), (1-N6)-beta-D-glucan from *Saccharomyces cerevisiae* grown on different media. **LWT Food Science and Technology**. V.41, p.868–877, 2008.

JORDÃO, A.M., GONÇALVES, F.J., CORREIA, A.C., CANTÃO, J., RIVERO-PÉREZ, M.D. ; GONZÁLES SANJOSE M.L., Proanthocyanidin content, antioxidant capacity and scavenger activity of Portuguese sparkling wines (*Bairrada* Appellation of Origin) **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.90, p.2144-2152, 2010.

KALLITHRAKA, S.; SALACHAA, M. I.; TZOUROUA, I. Changes in phenolic composition and antioxidant activity of white wine during bottle storage: Accelerated browning test versus bottle storage. **Food Chemistry**, v.113(2),p. 500–505, 2009.

KATSUBE, N.; KEIKO, I.; TSUSHIDA, T.; YAMAKI, K.; KOBORI, M. Induction of apoptosis in cancer cells by bilberry (*Vaccinium myrtillus*) and the anthocyanins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 68-75, 2003.

KIM, D.-O., LEE, K.W., LEE, H.J., ; LEE, C.Y., Vitamin C equivalent antioxidant capacity (VCEAC) of phenolic phytochemicals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,v.50, p.3713–3717, 2002.

KLIS, F. M.; MOL, P.; HELLINGWERF, K.; BRUL, S. Dynamics of cell wall structurein *Saccharomyces cerevisiae*.**FEMS Microbiology Reviews**, v.26, p.239–256, 2002.

KOPONEN, J.M.; HAPPONEN, A.M.; MATTILA, P.H.; TÖRRÖNEN, A.R. Contents of anthocyanins andellagitannins in selected foods

consumed in Finland. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.55, p.1612-16199, 2007.

LONA, A. A. Vinhos: Degustação, elaboração e serviços. 3ed. Porto Alegre:AGE.1998.

LOYAUX, D.; ROGER, S.; ADDA, J. The evolution of champagne volatiles during aging. **Journal of Food Science and Agriculture**. v.32 p.1254-1258, 1981.

LUBBERS, S.; VOILLEY, A.; FEUILLAT, M.; CHARPENTIER, C. Influence ofmannoproteins from yeast on the aroma intensity of a model wine.**Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v.27, p.108–114, 1994.

LUGUERA, C.; MORENO-ARRIBAS, V.; PUEYO, E. ; BARTOLOMÉ, B. ; POLO, M. C. Fractionation and partial characterization of protein fractions present at diferent stages of the production of sparkling wines. **Food Chemistry**, v.63,p.465-471, 1998.

MAIA, J. D. G.; CAMARGO, U. A. **Sistema de produção de uvas rústicas para processamento em Regiões Tropicais do Brasil**. Sistema de produção 9, 2005. Disponível em:<<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>>. Acesso: 22 nov 2011.

MALVY, J.; ROBILLARD, B.; DUTEURTRE, B. Influence of proteins on the foam behaviour of champagne wines.**Science of Aliments**,v.14, p.87–98, 1994.

MARCHAL, R., SEGUIN, V.; MAUJEAN, A. Quantification of interferences in the direct measurement of proteins in wines from the Champagne region using the Bradford method. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.48, p.303–309, 1997.

MARTÍNEZ- RODRÍGUEZ A.J.; POLO, M. C. Characterization of the nitrogen compounds released during yeast autolysis in wine manufacturing conditions. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**., v.48, p.1081-1085, 2000.

MARTÍNEZ-RODRÍGUEZ A, J.; CARRASCOSA, A.V; MARTÍN-ÁLVAREZ, P.J. ; MORENO-ARRIBAS, V.; POLO, M.C.. Influence of the yeast strain on the changes of the amino acids, peptides and proteins during sparkling wines production by the traditional method. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v.29, p.314-322, 2002.

MASA, A.; VILANOVA, M. Flavonoid and aromatic characterization of cv. Albarín blanco (*Vitis vinifera* L.).**Food Chemistry**, v. 107, p. 273-281, 2008.

MATEO, J. J., GENTILINI, N., HUERTA, T., JIMÉNEZ, M., ; DI STEFANO, R. Fractionation of glycoside precursors of aroma in grapes and wine. **Journal of Chromatography. A**, v.778, p.219–224, 2007.

MAZZA, G. Anthocyanins in grape and grape products.**Critical Review of Food Science and Nutrition**, v.35, p.341-371, 1995.

MELLO, Loiva Maria Ribeiro de, **Vitivinicultura Brasileira: Panorama 2012**, Embrapa Uva e Vinho (<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos>).

MESTRES, M.; BUSTO, O.; GUASCH, J. Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma. **Journal of Chromatography A**, v.881,p 569– 581, 2000.

MILLER, N. J.; RICE-EVANS, C. A. The relative contributions of ascorbic acid and phenolic antioxidants to the total antioxidant activity of orange and apple fruit juices and blackcurrant drink. **Food Chemistry**, v. 60, p. 331-337, 1997.

MOIO, L.; UGLIANO, M.; GENOVESE, A.; GAMBUTI, A.; PESSINA, R.; PIOMBINO, P. Effect of antioxidante protection of must on volatile compounds and aroma shelf life of Falanghina (*Vitis vinifera* L.) wine. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, n.52, v.4, p.891-897, 2004.

MORENO ARRIBAS, V.; PUEYO,E.; BARTOLOMÉ, B.; POLO, MC. Isolation and characterization of individual peptides from wine. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.46, p.3422-3425, 1998.

MORENO-ARRIBAS V.; PUEYO, E.; NIETO, F.J.; MARTÍN-ÁLVAREZ, P.J.; POLO, M.C., Influence of the polysaccharides and the nitrogen compounds on foaming properties of sparkling wines **Food Chemistry**, 70: 309-317. . (2000).

MORENO-ARRIBAS, M.V.; POLO, C. **Wine Chemistry and Biochemistry**, 1 ed. Springer, 2009 735p.

NICOLINI, G., VERSINI, G. MOSER, S., CARLIN, S. ; MASSOLINI, U. Aroma characteristics of wines from the cultivar 'Manzoni bianco' ('White Riesling' x 'Pinot blanc'). **Mitteilungen Klosterneuburg**, 53, 251–257, 2003.

NÚÑEZ, Y. P.; CARRASCOSA, A. V.; GONZÁLEZ, R.; POLO, M. C.; MARTÍNEZ-RODRÍGUEZ, A. Isolation and Characterization of Thermally Extracted Yeast Cell Wall Fraction Potentially Useful for Improving the Foaming Properties of Sparkling Wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p.7898–7903, 2006.

NURGEL, C.; PICKERING, G. Modeling of sweet, bitter and irritant sensations and their interactions elicited by model ice wines. **Journal of Sensory Studies**, v. 21, p. 505-519, 2006.

OIV. International Organization of vine and wine. (2012) **Compendium of international methods of wine and must analysis**. Edition 2012. OIV 18 Rue d'Aguesseau – 75008, Paris.

OREGLIA, F. **Enología Teorico-Practica**. 3^a ed., Buenos Aires: Inst. Salesiano de Artes Gráficas, Vol. II, 1979.

PALOMERO, F.; BENITO, S.; MORATA, A.; TESFAYE, W.; GONZÁLEZ, M. C.; SUÁREZ-LEPE, J. A. Effect on the autolysis process and the colouring matter of several commercial preparations with b-glucanase action in red winemaking. **European Food Research and Technology**, v.229, p.585–592, 2009.

PERESTRELO, R., FERNANDES, A., ALBUQUERQUE, F.F., MARQUES, J.C., ; CÂMARA, J.S., 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.

PEYNAUD, E.; BLOUIN, J. **Le goût du vin**: le grand livre de la degustation. 3. ed. Paris: Dunod, 1996.

PEYNAUD, E. **Enología práctica. Conocimiento y elaboración del vino**, (3rd ed.), Mundi-Prensa, Madrid, España (1999).

PINEAU, B. Contribution à l'étude de l'arôme fruité spécifique des vins rouges de *vitis vinifera* L. cv. merlot noir et cabernet-sauvignon. Thèse de doctorat n°1484, Université Victor Segalen Bordeaux 2: Bordeaux, France 2008.

PINEAU, B.; BARBE, J.-C.; VAN LEEUWEN, C.; DUBOURDIEU, D. Examples of perceptive interactions involved in specific “red-” and “black-berry” aromas in red wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.57(9), p.3702–3708, 2009.

PINEAU, B.; J.C. BARBE, VAN LEEUWEN, C.; DUBOURDIEU D. Which Impact for b-Damascenone on Red Wines Aroma? **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 55, 4103-4108, 2007.

POMMER, C. V.; TERRA, M.M.; PIRES, J.P. **Uva, Tecnologia de Produção, Pós-colheita e Mercado**. Porto Alegre, Editora Cinco Continentes, 2003, 778 p.

POSTEL, W.; ZIEGLER, L. Influence of the duration of yeast contact and of the manufacturing process on the composition and quality of sparkling wines. **Wein-Wiss.** 46:26-32, 1991.

POZO-BAYÓN, M.A.; MARTÍN-ÁLVAREZ, P.J.; MORENO-ARRIBAS, M.V.; ANDUJAR-ORTIZ, I.; PUEYO, E. Impact of using Trepat and Monastrell red grape varieties on the volatile and nitrogen composition during the manufacture of rosé Cava sparkling wines. **LWT – Food Science and Technology**, v. 43, p.1526-1532, 2010.

POZO-BAYÓN, M. Effect of vineyard yield on the composition of sparkling wines produced from the grape cultivar Parellada. **Food Chemistry**, v.86(3), p.413–419, 2004.

POZO-BAYÓN, M. A.; HERNÁNDEZ, M. T.; MARTÍN ÁLVAREZ, P. J.; POLO, M. C. Study of low molecular weight phenolic compounds during the aging of sparkling wines manufactured with red and white

grape varieties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p.2089–2095, 2003.

POZO-BAYÓN, M. A., MARTÍN-ÁLVAREZ, P. J., MORENO-ARRIBAS, M. V., ANDUJAR-ORTIZ, I.; PUEYO, E. Impact of using Trepát and Monastrell red grape varieties on the volatile and nitrogen composition during the manufacture of rosé Cava sparkling wines. **LWT - Food Science and Technology**, v.43, p.1526–1532, 2010.

POZO-BAYÓN, M. A., MARTÍNEZ-RODRÍGUEZ, A., E. PUEYO, M.V.; MORENO-ARRIBAS, Chemical and biochemical features involved in sparkling wine production: from a traditional to an improved winemaking technology. **Trends in Food Science Technology**, v.20, p.289–299, 2009.

POZO-BAYÓN, M. A.; HERNÁNDEZ, M. T.; MARTÍN-ÁLVAREZ, P. J.; POLO, M. C. Study of low molecular weight phenolic compounds during the aging of sparkling wines manufactured with red and white grape varieties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p.2089–2095, 2003.

QUIRÓS, M.; GONZALEZ-RAMOS, D.; TABERA, L.; GONZALEZ, R. A new methodology to obtain wine yeast strains overproducing mannoproteins. **International Journal of Food Microbiology**, v.139, p.9–14, 2010.

QUIRÓS, M.; MORALES, P.; PÉREZ-TRAVÉS, L.; BARCENILLA, J. M.; GONZALEZ, R. A new methodology to determine cell wall mannoprotein content and release in wine yeasts. **Food Chemistry**, v.125, p. 760–766, 2011.

RE, R., PELLEGRINI, N., PROTEGGENTE, A., PANNALA, A., YANG, M., ; RICE-EVANS, C., Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, v.26, p.1231–1237, 1999.

RIBÉREAU-GAYON^a, P.; DUBOURDIEU, D.; DONÉCHE, B.; LONVAUD, A. **Handbook of Enology: Volume 1: the microbiology of wine and vinifications**. 2ed. Wiley ; Sons, 2006. 481p.

RIBÉREAU-GAYON^b, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D. DONÉCHE, B.; LONVAUD, A. **Handbook of Enology: Volume 2 The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments**. 2ed. Wiley ; Sons, 2006. 429p.

RINGOT, D.; LERZY, B.; BONHOURE, J. P.; AUCLAIR, E.; ORIOL, E.; LARONDELLE, Y. Effect of temperature on in vitro ochratoxin A biosorption onto yeast cell wall derivatives. **Process Biochemistry**, v.40, p.3008–3016, 2005.

RIU-AUMATELL, M.; BOSCH-FUSTÉ, J.; LÓPEZ-TAMAMES, E.; BUXADERAS, S. Development of volatile compounds of cava (Spanish sparkling wine) during long ageing time in contact with lees. **Food Chemistry**, v. 95, p.237-242, 2006.

ROBILLARD, B.; DELPUECH, E.; VIAUX, L.; MALVY, J.; VIGNES-ADLER, M.; DUTEURTRE, B. Improvements of methods for sparkling base wine foam measurements and effect of wine filtration on foam behavior, **American Journal of Enology and Viticulture**, v.44, p.387–392, 1993.

ROBINSON, J. **How to taste: a guide to enjoying wine**. London: Ted Smart, 1995.

RODRIGUEZ-NOGALES, J. M., FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, E., GÓMEZ, M., ; VILA-CRESPO, J. Antioxidant properties of sparkling wines produced with β -glucanases and commercial yeast preparations. **Journal of Food Science**, v.77(9), p.1005–1010, 2012.

ROSIER, j.p. Interprétation des caractères analytiques et sensorial des vins blancs de la région des Graves em fonction de certains facteurs culturaux de la vigne. France. Thèse (Docteur) Université de Bordeaux II. 266p, 1992.

SALES, M. G. F.; AMARAL, C. E. L.; MATOS, C. M. D., Determination of tartaric acid in wines by FIA with tubular tartrate-selective electrodes, **Fresenius' Journal of Analitical Chemistry**, v.369, p:446–450, 2001.

SARTOR, S. B.; GODOY, H. T. Compostos voláteis em vinhos Chardonnay (*Vitis vinífera L.*) produzidos em diferentes regiões

brasileira, 2014, 160 p. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos Unicamp.

SCHUCK, E.; ROSIER, J. P.; DOAZAN, J. P.; DUCROQUET, J.P.H.J. Variedade de videira Epagri 401-Villenave, **Revista Agropecuária Catarinense**, v.12,n.1, p.17-19, mar 1999.

SEGARRA, I.; LAO, C.; LÓPEZ-TAMAMES, E.; DE LA TORRE-BORONAT, M. C. Spectrophotometric methods for the analysis of the polysaccharide levels in winemaking products. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.46, p.564–570, 1995.

SENÉE, J.; ROBILLARD, B.; VIGNES-ADLER, M. Films and foams of Champagne wines. **Food Hydrocolloids**, v.13, p.15–26, 1999.

SERRA-CAYUELA, A., CASTELLARI, M., BOSCH-FUSTÉ, J., RIU-AUMATELL, M., BUXADERAS, S., LÓPEZ-TAMAMES, E. (2013). Identification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (5-HMF) in Cava sparkling wines by LC-DAD-MS/MS and NMR spectrometry. **Food Chemistry**, v.141(4), p. 3373–3380, 2013.

SOUSA, C. M. M.; SILVA, H. R.; VIEIRA-JR, G. M.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, P. B. M.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, M. H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v.30, p. 351-355, 2007.

SOUTO, A.; CARNEIRO, M. C.; SEFERIN, M.; SENNA, M. J. H.; CONZ, A. GOBBI, K. Determination of trans-Resveratrol concentrations in Brazilian red wines by HPLC. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 14, p. 441-445, 2001.

STEFENON, C. A., COLOMBO, M., BONESI, C. D. M., MARZAROTTO, V., VANDERLINDE, R., SALVADOR, M.; HENRIQUES, J. P. Antioxidant activity of sparkling wines produced by Champenoise and Charmat methods. **Food Chemistry**, v.119(1), p.12–18, 2010.

SUMBY, K. M.; GRBIN, P. R.; JIRANEK, V. Review: Microbial modulation of aromatic esters in wine: Current knowledge and future prospects. **Food Chemistry**, v.121, p.1-16, 2010.

TOMASSET, L. U. **Química enológica**. Madrid: Ed. Mundi-Prensa, 1998. 400p.

TONIETTO, Jorge, **Espumantes de Terroir da Serra Gaúcha: como proteger produtores e consumidores?**, Embrapa Uva e Vinho Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos>>. Acesso: 22 nov 2011.

TORCHIO, F., RÍO SEGADE, S., GERBI, V., CAGNASSO, E., ROLLE, L. Changes in chromatic characteristics and phenolic composition during winemaking and shelf-life of two types of red sweet sparkling wines. **Food Research International**, v.44(3), p.729–738, 2011.

TORCHIO, F., SEGADE, S. R., GERBI, V., CAGNASSO, E., GIORDANO, M., GIACOSA, S., ROLLE, L. Changes in varietal volatile composition during shelf-life of two types of aromatic red sweet Brachetto sparkling wines. **Food Research International**, v.48(2), p.491–498, 2012.

TORRENS, J.; RIU –AUMATELL, M.; VICHI, S.; LÓPEZ-TAMAMES, E.; BRUXADERAS, S. Assessment of volatile and sensory profiles between base and sparkling wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58, p.2455-2461, 2010.

TORRESI, S., FRANGIPANE, M. T., ; ANELLI, G. Biotechnologies in sparkling wine production. Interesting approaches for quality improvement: A review. **Food Chemistry**, v.129(3), p.1232–1241, 2011.

TRONCHONI, J.; GAMERO, A.; ARROYO-LÓPEZ, F. N.; BARRIO, E.; QUEROL, A. Differences in the glucose and fructose consumption profiles in diverse *Saccharomyces* wine species and their hybrids during grape juice fermentation. **International Journal of Food Microbiology**, v. 134, p. 237-243, 2009.

UENOJO, M.; JUNIOR, M.R.M.; PASTORE, G.M. Carotenóides: Propriedades, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma. **Química Nova**, v.30; nº3; p.616-622; 2007

UGLIANO, M.; HENSHCKE, P.A. Yeast and Wine flavor. In *Wine Chemistry and Biochemistry* (eds MORENO-ARRIBAS, M.V.; POLO, M.C.) p.313-392. Springer ScienceBusiness Media LLC. 2009.

VANNIER, A., BRUN, O.X. ; FEINBERG, M.H. Application of sensory analysis to champagne wine characterization and discrimination. **Food Quality and Preference**, 10, 101–107, 1999.

VANZO, A.; CECOTTI, R.; VRHOVSEK, U.; TORRES, A. M.; MATTIVI, F.; PASSAMONTI, S. The fate of trans-caftaric acid administered into the rat stomach. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, p.1604–1611, 2007.

VIDAL, S.; FRANCIS, L.; WILLIAMS, P.; KWIATKOWSKI, M.; GAWEL, R.; CHEYNIER, V. The mouth-feel properties of polysaccharides and anthocyanins in a wine like medium. **Food Chemistry**, v.85, p.519–525, 2004.

VILANOVA, M., GENISHEVA, Z., MASA, A., OLIVEIRA, J. M., Correlation between volatile composition and sensory properties in Spanish Albariño wines. **Microchemical Journal**, 95 240-246, 2010.

VILJAKAINEN, S. K.; LAAKSO, S.V., The use of malolactic *Oenococcus oeni* (ATCC 39401) for deacidification of media containing glucose, malic acid and citric acid. **European Food Research and Technology**, v.211, p.438–442, 2000.

WAFFO-TEGUO, P.; RICHARD, T.; KRISA, S.; VERCAUTEREN, J.; MONTI, J.P.; DEFFIEUX, G.; MÉRILLON, J.M. Galloylated catechins and stilbene diglucosides in *Vitis vinifera* cell suspension cultures. **Phytochemistry**, v.60, p.795-798, 2002.

WANG, Y.; CATANA, F.; YANG, Y.; RODERICK, R.; VAN BREEMEN, R. B. An LC-MS method for analyzing total resveratrol in grape juice, cranberry juice, and in wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 431-435, 2002.

WATERS, E. J.; PELLERIN, P.; BRILLOUET, J. M.A Saccharomyces mannoprotein that protects wine from protein haze. **Carbohydrate Polymers**, v.23, p.185–191, 1994.

WELKE, J.E.; ZANUS, M.; LAZZAROTTO, M.; PULGATI, F.H.; ZINI C.A. Main differences between volatiles of sparkling and base wines accessed through comprehensive two dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection and chemometric tools. **Food Chemistry**, v.164, P.427–437, 2014.

WINTERHALTER, P. Bound terpenoids in the juice of the purple passion fruit (*Passiflora edulis* Sims). **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.38, p.452-455, 1990.

ZOECKLEIN, B. **A Review of Méthode Champenoise Production**. Virginia Cooperative Extension. 28p. 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.

ZOTOU, A.; LOUKOU, Z.; KARAVA O., Method Development for the Determination of Seven Organic Acids in Wines by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography, **Chromatographia**, v.60, p. 39–44, 2004.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Ficha de Avaliação sensorial de Espumantes para análise descritiva quantitativa

Nome:

Data:

Prove cuidadosamente a amostra e avalie a intensidade de cada atributo de acordo com a escala, após análise das características abaixo:

Amostra: _____	Amostra: _____
Sensação Visual	
<p>Perlage Imperceptível muito intenso</p> <p>_____</p>	<p>Perlage Imperceptível muito intenso</p> <p>_____</p>
<p>Efervescência imperceptível muito intenso</p> <p>_____</p>	<p>Efervescência imperceptível muito intenso</p> <p>_____</p>
<p>Espuma Pouco Persistente Muito Persistente</p> <p>_____</p>	<p>Espuma Pouco Persistente Muito Persistente</p> <p>_____</p>
<p>Cor Amarelo palha Amarelo (tons marrons)</p> <p>_____</p>	<p>Cor Amarelo Palha Amarelo (tons marrons)</p> <p>_____</p>
Sensação Olfativa	
<p>Aroma fruta do Imperceptível Muito intenso</p> <p>_____</p>	<p>Aroma fruta do Imperceptível Muito intenso</p> <p>_____</p>
<p>Aroma fermenta do Imperceptível Muito intenso</p> <p>_____</p>	<p>Aroma fermenta do Imperceptível Muito intenso</p> <p>_____</p>
Sensação Gustativa	
<p>Adstringência Imperceptível Muito intenso</p> <p>_____</p>	<p>Adstringência Imperceptível Muito intenso</p> <p>_____</p>
<p>Amargor Imperceptível muito intenso</p> <p>_____</p>	<p>Amargor imperceptível muito intenso</p> <p>_____</p>



APÊNDICE B

Artigo de Revisão:

VINHOS ESPUMANTES: MÉTODOS DE ELABORAÇÃO

Vinícius Caliarí^{a,b}, Jean Pierre Rosier^b, Marilde T. Bordignon Luiz^{a*}

^aDepartamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos CAL/CCA, Universidade Federal de Santa Catarina, Rod. Admar Gonzaga, 1346, Itacorubi, Florianópolis, SC, Brasil

^b Epagri-Estação Experimental de Videira Rua João Zardo 1660, Campo Experimental, Videira, SC Brasil

Publicado em Revista Evidência, Joaçaba volume 13 n. 1, páginas 65-77, janeiro/junho 2013

ISSN : 2236-6059

VINHOS ESPUMANTES: MÉTODOS DE ELABORAÇÃO

CALIARI, Vinícius*; ROSIER, Jean Pierre**; BORDIGNON-LUIZ, Marilde T. ***

Resumo

Entre os diversos processos de vinificação, a produção de vinhos espumantes é bastante distinta. A efervescência destes vinhos é adquirida em geral por uma segunda fermentação em recipiente fechado.

A produção mundial de espumantes é pequena se comparada à elaboração de outros tipos de vinhos, porém, é bastante impactante para a indústria enológica do ponto de vista econômico em razão do valor agregado na maioria dos vinhos espumantes. Os principais métodos de elaboração de espumantes utilizados no Brasil são os métodos charmat e clássico ou champenoise, que envolvem duas etapas: a elaboração de um vinho base e a incorporação de dióxido de carbono resultante de uma segunda fermentação em recipiente fechado, e o método asti ou moscatel, que envolve uma etapa de fermentação. As características sensoriais são decorrentes do processo de elaboração, das variedades utilizadas em sua elaboração e da composição química deles. A produção de espumantes em Santa Catarina de 2007 a 2010 aumentou 640% demonstrando a aptidão e a viabilidade de elaboração de espumantes no Estado.

Palavras-chave: Vinhos espumantes. Métodos de elaboração. Uvas.

Abstract

Among the various winemaking processes, the sparkling wine production is very distinct. The effervescence of these wines is generally acquired through a second fermentation in closed vats. The sparkling wine world production is small compared to other types of wines, but it is quite impressive for the wine industry, economically due to the high value-added in most sparkling wines, the main methods of*

Mestre em Química Industrial pela Universidade Federal de Santa Maria; doutorando em Ciência dos Alimentos pela Universidade Federal de Santa Catarina; professor da Universidade do Oeste de Santa Catarina e pesquisador da Epagri - Estação experimental de Videira; Rua João Zardo, 1660, Videira, SC; caliari@epagri.sc.gov.br ** Pesquisador da Epagri.*** Universidade Federal de Santa Catarina; Centro de Ciências de Alimentos. Vinícius Caliari, Jean Pierre Rosier, Marilde T. Bordignon Luiz Evidência, Joaçaba v. 13 n. 1, p. 65-77, janeiro/junho 2013 66

producing sparkling used in Brazil are the methods charmat, classic or champenoise which involves two stages, the development of a wine base and the incorporation of carbon dioxide resulting from a second fermentation in a closed container, and method asti or muscatel involves only one stage of fermentation, sensory characteristics are due to the preparation process, the varieties used in their preparation and chemical composition. The production of sparkling wines in Santa Catarina from 2007 to 2010 increased 640% demonstrating the suitability and feasibility of elaborating sparkling in the State. Keywords: Sparkling wines. Methods of elaboration. Grapes.

1 INTRODUÇÃO

O vinho apresenta uma composição complexa, pode ser consumido jovem ou com grande longevidade. Essa complexidade o torna interessante e atrativo aos consumidores, e, dentre as diferentes técnicas de elaboração, destaca-se, em especial, a de elaboração de vinhos espumantes que em decorrência do perlage proveniente do processo particular de elaboração, enquadra-se na categoria de “vinhos especiais” como os vinhos fortificados e flavorizados (TORRESI; FRANGIPANE; ANELLI, 2011).

Vinhos espumantes podem ser elaborados por diferentes métodos. O termo se refere exclusivamente

a vinhos que foram submetidos a uma fermentação alcoólica em um recipiente fechado e consequente incorporação de gás carbônico decorrente desse procedimento. Pode ser utilizada carbonatação artificial induzida pela saturação com gás carbônico, porém, não produz vinhos com a mesma qualidade; estes são denominados vinhos artificialmente carbonatados (RIBÉREAU-GAYON et al. 2006). Os vinhos espumantes são frequentemente classificados de acordo com o método de elaboração, sendo quatro os principais: tradicional ou clássico (champenoise) cujo maior expoente é o champagne, transferência isobárica, o charmat e o asti (ou moscatel espumante). Em todos os métodos são utilizadas leveduras para produção de gás carbônico e promoção da efervescência característica da bebida (JACKSON, 2008).

Os espumantes são elaborados em duas etapas, com exceção do asti ou moscatel espumante. A primeira consiste na elaboração de um vinho base com características de um vinho tranquilo; a segunda etapa consta de uma segunda fermentação que, dependendo do processo de elaboração, pode ser realizado na garrafa (tradicional) ou em grandes recipientes de aço inoxidável, autoclaves e resistentes à pressão (charmat). Nesses processos a segunda fermentação ocorre com os tanques hermeticamente fechados, e, após, são filtrados e transferidos para garrafas isobaricamente (PUEYO; MARTINEZ-RODRÍGUEZ, 2009).

Os vinhos espumantes, quando fermentados na garrafa, no final do processo de produção podem ser filtrados e transferidos para uma segunda garrafa (método de transferência). O processo pode ocorrer na mesma garrafa, inclusive o envelhecimento (método clássico ou tradicional ou ainda champenoise quando realizado na região de Champagne, França). Espumantes elaborados pelo método tradicional na Alemanha são denominados como “Sekt”, na Itália como “Taleggio”, na Espanha como “Cava” e na França como “Champagne”. As diferenças entre estes renomados vinhos espumantes estão nas variedades das uvas utilizadas na elaboração do vinho base, nas condições edafoclimáticas das regiões produtoras e no tempo de envelhecimento em contato com as leveduras; cada um desses produtos tem sua própria legislação, que especifica o tempo de contato mínimo com as leveduras também determinados parâmetros físico-químicos como pressão de dióxido de carbono, grau alcoólico, concentração de dióxido de enxofre, entre outros (OUGH, 1992; HIDALGO, 2004). Vinhos espumantes: métodos de elaboração. Evidência, Joaçaba v. 13 n. 1, p. 65-77, janeiro/junho 2013 67.

A produção de vinho espumante no mundo é pequena quando comparada à produção de vinhostranquilo (4,4 milhões de hectolitros ou 1,6% da produção mundial de vinhos). Porém, o impacto para a indústria enológica é muito importante em razão do grande valor agregado da maioria dos vinhos espumantes com vendas em 2010 de 55,125 bilhões de dólares americanos e uma previsão de aumento para 2014 de 9,89% (VINEXPO, 2011). A economia de várias regiões de países como a Itália, França e Espanha é praticamente baseada na elaboração de vinhos espumantes (POZO-BAYÓN et al., 2009).

O objetivo deste trabalho é apresentar uma revisão sobre a elaboração de vinhos espumantes no Brasil, com ênfase nas variedades e métodos utilizados.

1.1 HISTÓRICO

A primeira informação histórica sobre a preparação de vinhos espumantes remete ao século XVII na França; no final do século o abade Dom Perignon (1638-1715) tentou racionalizar a espumantização na garrafa (BUXADERAS et al., 2003), porém, o surgimento dos vinhos espumantes deve-se, primordialmente, a avanços tecnológicos não relacionados à produção do vinho, mas à produção de vidros mais fortes e resistentes e, conseqüentemente, de garrafas que suportassem a alta pressão decorrente de uma segunda fermentação e com o início da utilização de rolhas de cortiça para o fechamento das garrafas, o que fez com que o gás carbônico gerado não se desprendesse da garrafa. Estes avanços, aliados a um atípico longo inverno na Europa resultaram no desenvolvimento do vinho espumante em 1676, quando uma carga de vinho tranquilo da região de Champagne na França foi enviada em barris à Inglaterra onde foi envasado em 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.

Em 1682 Christopher Merret relatou à Royal Society que a adição de açúcar ao vinho promovia a efervescência deste (STEVENSON, 2005; JACKSON, 2008); contudo, a determinação da concentração ideal de açúcar a ser adicionado levou quase um século. O papel de Dom Perignon, que ficou bastante conhecido como o idealizador do vinho espumante, foi o de desenvolver os cuvees ou misturas de diferentes vinhos para a obtenção de melhores resultados, o controle da

fermentação e também a forma de eliminar os sedimentos das leveduras após a segunda fermentação (JACKSON, 2008).

No Brasil, a elaboração de espumantes teve início em Garibaldi, RS, na Serra Gaúcha, no início do século XX.

1.1.1 Variedades de uvas utilizadas para elaboração espumantes

As principais variedades de uvas utilizadas para a elaboração de espumantes pelo método clássico no mundo estão descritas no Quadro 1, correlacionando com o somatório das horas de calor de cada região, proposto por Amerine e Winkler (1944) (UC Davis heat summation scale). Considerando-se que alguns exemplos de regiões consideradas frias são as regiões de Champagne Côte d'Or na França e a região de São Joaquim, Santa Catarina, no Brasil (GRIS; BRIGHENTI; VIEIRA, 2010), as regiões moderadas se assemelham às temperaturas na região do Rhone, também na França, e as regiões mais quentes similares à Espanha e à África do Norte.

Vinícius Caliar, Jean Pierre Rosier, Marilde T. Bordignon
Luiz Evidência, Joaçaba v. 13 n. 1, p. 65-77, janeiro/junho 2013 68

Quadro 1 – Principais variedades utilizadas para a elaboração de espumantes pelo método clássico distribuídas por regiões climáticas

Regiões frias	Variedades Regiões moderadas	Regiões quentes
Pinot Noir	Chenin blanc	Parellada
Pinot Meunier	Chardonnay	Chardonnay
Pinot Blanc	Gamay	Xarello
Chardonnay	Pinot Noir	Macabeo (Viura)
Gamay	Pinot Meunier	Pinot Noir
		Chenin blanc
		Pinot Meunier
		Semillon

Fonte: Dry e Ewart (1985).

Nos métodos charmat e asti são utilizadas as variedades citadas na Tabela 1 e também as variedades Prosecco e as do grupo das moscatéis como Moscato Giallo e Moscato Branco. No Brasil, além das viníferas, utilizam-se também algumas cultivares híbridas e americanas como Moscato Embrapa, Villenave, BRS Lorena, Niágara e Goethe; cada variedade produz espumantes com características intrínsecas de aroma e sabor.

A variedade Chardonnay, originária da Borgonha, França é a variedade Francesa, mais cultivada no mundo, de película branca e aromática lembrando frutos como maçã, pêssego e mamão (JACKSON, 2008); produz vinho branco varietal fino, frutado de médio envelhecimento ou espumante (GIOVANNINI; MANFROI, 2009).

A Pinot Noir é a uva tinta mais famosa da Borgonha e pode ser considerada como uma variedade bastante sensível às adversidades do ambiente, possuindo vários clones; os de baixa produtividade propiciam vinhos com aromas mais complexos enquanto que os de grande produtividade são utilizados na elaboração de espumantes e vinhos rosé (JACKSON, 2008); apresenta película tinta e sabor neutro, apesar do alto potencial de produção de açúcar, seu melhor uso é na vinificação em branco visando à elaboração de espumantes (GIOVANNINI; MANFROI, 2009).

A Pinot Meunier e a Pinot Blanc são mutações oriundas da Pinot Noir, sendo a Pinot Blanc uma variedade branca geralmente neutra, que apresenta características frutadas com cachos de tamanho médio e cilíndricos. A Pinot Meunier apresenta, em geral, acidez natural bastante pronunciada e características frutadas principalmente em cortes de espumantes (GIOVANNINI; MANFROI, 2009; CHEMOLI et al., 2011; ZOECKLEIN, 2002).

As variedades Parelada, Xarello e Macabeo são originárias da Espanha e utilizadas na elaboração de cavas com denominação de origem, sendo características de climas mais quentes (BUXADERAS et al., 2009).

A uva da cultivar Moscato Giallo é tradicional da região do Trento na Itália, particularmente difundida na região que circunda o Castelo de Beseno, pertencente ao grupo de variedades com aroma moscato; na Itália é utilizada para a elaboração de vinhos tranquilos e licorosos (CHEMOLI et al., 2011). No Brasil, atinge boa maturação e produz um vinho branco de cor amarelo-palha com agradável aroma e sabor de moscato (GIOVANNINI; MANFROI, 2009).

A Prosecco teve origem no Norte da Itália onde é empregada na produção de espumante pelo método charmat; é uma casta branca da família *Vitis vinifera*, originária da região do Veneto, na Vinhos espumantes: métodos de elaboração Evidência, Joaçaba v. 13 n. 1, p. 65-77, janeiro/junho 2013 69 Itália. Também identifica o vinho branco espumante em cuja produção é empregada (GIOVANNINI; MANFROI, 2009).

A Moscato Embrapa cultivar lançada em 1997 é originária do cruzamento entre Couderc 13 e July Muscat, realizado em 1983. É uma

cultivar de uvas brancas, sabor moscatel, muito produtiva e que apresenta boa resistência às doenças. É indicada para a elaboração de vinho branco aromático demesa e espumante (CAMARGO, 2003).

A variedade Villenave seleção 9216 proveniente de Bordeaux na França é um cruzamento entre 7489 e Riesling Renano. Apresenta bela coloração amarelo-clara, aroma floral intenso e bom equilíbrio de acidez e estrutura, além de grande potencial para elaboração de vinhos brancos aromáticos e espumantes (SCHUCK et al., 1999).

A cultivar Niágara Branca é de *Vitis labrusca*, muito rústica e resistente às principais doenças. Destacam-se, atualmente, como produtores de Niágara Branca o Rio Grande do Sul, Santa Catarina e o Sul de Minas Gerais. É utilizada principalmente como fonte de matéria-prima para a elaboração de vinho, muito típico por suas características de aroma e sabor, amplamente aceito pelo consumidor brasileiro. Apresenta alguma dificuldade de adaptação em climas quentes, exigindo abundantes adubações orgânicas e irrigação para atingir vigor adequado. Em regiões tropicais como Santa Catarina, no Brasil está sendo utilizado para a elaboração de espumantes pelo método asti (MAIA; CAMARGO, 2005).

A variedade híbrida Goethe (87,5% de genes de *Vitis vinífera* e 12,5% de *Vitis labrusca*) exclusivamente cultivada na região de Urussanga, no sul de Santa Catarina, apresenta características únicas para a elaboração de um vinho emblemático dessa região, encorajando os produtores a buscarem a certificação de sua indicação geográfica, a tipicidade, a especificidade e a história da Goethe, que conferiram a primeira indicação geográfica de procedência de Santa Catarina denominado “Vales da Uva Goethe” (PROGOETHE, 2012). Assim, ela produz mosto aromático, e, quando vinificada em branco, produz vinho bastante aromático; também é utilizada na elaboração de espumantes.

A cultivar de uva branca BRS Lorena foi lançada pela Embrapa Uva e Vinho em 2001 e é recomendada especialmente para a elaboração de vinho espumante do tipo asti e também como opção para a elaboração de vinhos tranquilos aromáticos (CAMARGO; ZANUZ, 1997). É uma cultivar que apresenta alta produtividade, mosto rico em açúcar e acidez relativamente alta, proporcionando espumantes e vinhos tranquilos, bem equilibrados em sabor. Originária do cruzamento entre Malvasia Bianca e Seyval, herdou desta última as características de resistência às doenças fúngicas, em especial, ao míldio e às podridões do cacho (MAIA; CAMARGO, 2005).

2 MÉTODOS DE ELABORAÇÃO DE ESPUMANTES

A definição legal de espumantes é bastante restritiva, variando de país para país, segundo suas denominações de origem e indicações geográficas de procedência. Contudo, sua elaboração decorre essencialmente de cinco processos: método tradicional, método charmat, método qualificado ancestral ou tipo asti, no Brasil conhecido como moscatel, método de transferência isobarométrica e método contínuo (FLANZY et al., 2000). Os três primeiros são os métodos utilizados no Brasil, e conforme a Lei n. 10.970, de 12 de novembro de 2004, espumante ou espumante natural é o vinho cujo anidrido carbônico provém exclusivamente de uma segunda fermentação alcoólica do vinho Vinícius Caliari, Jean Pierre Rosier, Marilde T. Bordignon Luiz Evidência, Joaçaba v. 13 n. 1, p. 65-77, janeiro/junho 2013 70 em garrafas (método champenoise, clássico ou tradicional) ou em grandes recipientes (método chaussepied/charmat), com uma pressão mínima de quatro atmosferas a 20 °C e com teor alcoólico de 10% a 13% em volume, em relação à concentração de açúcar, de acordo com a Tabela 1. Vinho moscato espumante ou moscatel espumante é o vinho cujo anidrido carbônico provém da fermentação em recipiente fechado, de mosto ou de mosto conservado de uva moscatel, com uma pressão mínima de quatro atmosferas a 20 °C e com um teor alcoólico de 7% a 10% em volume, e, no mínimo, 20 gramas de açúcar remanescente (BRASIL, 2004).

Tabela 1 – Classificação dos espumantes segundo a concentração de açúcares g.L⁻¹

Classificação	Máximo g.L ⁻¹	Mínimo g.L ⁻¹
Extra-brut	6	0
Brut	15	6,1
Seco ou sec	20	15,1
Meio-doce ou demi-sec	60	20,1
Doce	100	60,1

Fonte: Brasil (2004).

2.1 CLÁSSICO, TRADICIONAL OU CHAMPENOISE

O método de elaboração de vinho espumante tradicional, fermentação na garrafa, 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).

O vinho base é geralmente elaborado com uvas Pinot Noir, Pinot Meunier e Chardonnay. Dependendo da região, pode ser elaborado com outras variedades. Na Espanha são utilizadas as variedades Parellada, Xarello e Macabeo (JACKSON, 2008). Este processo de elaboração envolve etapas descritas na Quadro 2.

Quadro 2 – Etapas de elaboração de vinhos espumantes utilizando o método clássico

Primeira fermentação e produção do vinho base	<p style="text-align: center;">Colheita das uvas</p> <p style="text-align: center;">Desengace e prensagem das uvas para a obtenção do mosto</p> <p style="text-align: center;">Adição de dióxido de enxofre</p> <p style="text-align: center;">Clarificação</p> <p style="text-align: center;">Adição de leveduras selecionadas</p> <p style="text-align: center;">Fermentação à temperatura controlada (15-18 °C)</p> <p style="text-align: center;">Adição de coadjuvante de clarificação</p> <p style="text-align: center;">Estabilização tartárica</p> <p style="text-align: center;">Elaboração de <i>cuvée</i> (<i>blend</i> de diferentes vinhos base de diferentes vinhedos, safras e etc.)</p> <p style="text-align: center;">Filtração</p> <p style="text-align: center;">Envaso</p>
Segunda fermentação	<p style="text-align: center;">Adição do licor de tiragem (sacarose, leveduras selecionadas, nutrientes e clarificante) ao vinho base</p> <p style="text-align: center;">Envelhecimento na garrafa (autólise das leveduras)</p> <p style="text-align: center;">Remuage (giro de um quarto da garrafa em pupitre e inclinação deste para facilitar sedimentação das leveduras para o gargalo da garrafa)</p> <p style="text-align: center;">Degola (remoção das leveduras da garrafa)</p> <p style="text-align: center;">Adição de licor de expedição</p> <p style="text-align: center;">Rolhamento, engaiolamento e embalagem final</p>

Fonte: Moreno-Arribas e Polo (2009).

Vinhos espumantes: métodos de elaboração Evidência, Joaçaba v. 13 n. 1, p. 65-77, janeiro/junho 2013 71

Parâmetros importantes devem ser controlados para a colheita das uvas, como a maturação dela. Esta maturação é diferente do que para vinhos tranquilos, o potencial alcoólico deve ser de 11,0– 11,5% v/v, e aproximadamente 18 a 19,5° Brix; a acidez preferencialmente deve ser em torno de 100mEq.L⁻¹, a colheita pode ser realizada de forma mecânica ou manual; no Brasil, a mecanizada é muito pouco utilizada em razão da topografia dos vinhedos, da mão de obra menos onerosa e dos vinhedos relativamente pequenos quando comparados a outros países como França, Itália e Estados Unidos, onde a colheita de uvas, em geral, é realizada de forma mecanizada, porém, com prejuízos quanto à qualidade do mosto em decorrência do número de bagas rompidas; para vinhos e espumantes de maior qualidade a colheita é essencialmente manual (FLANZY et al., 2003).

Após a colheita das uvas, aquelas com grande sanidade e qualidade são prensadas com ocacho inteiro sem desengace, já as uvas com menor qualidade é efetuado o desengace ou retiradas as bagas da raquis, logo após a colheita sem esmagamento, evitando o rompimento das bagas. Asprensas mais utilizadas são as hidráulicas e as pneumáticas e o mosto produzido é separado em frações correspondentes à prensagem utilizada; a primeira fração com pequeno volume é, em geral, desprezada por conter poeira e resíduos e se encontra geralmente oxidada; a próxima fração com maior volume é denominada cuvée e as últimas taille.

A cuvée, que é extraída logo após o descarte do início da prensagem, extrai um mosto com equilíbrio entre a acidez em ácido tartárico e a alta concentração de açúcares, pois extrai principalmente a região central da polpa da baga. Já a região mais próxima das sementes apresenta elevada acidez em ácido málico e baixa concentração de açúcares e a parte mais próxima da casca, considerada a menos nobre, apresenta elevada concentração de açúcares, porém baixa acidez, em razão de os sais orgânicos encontrarem-se salificados; ambas são extraídas no final da prensagem formando o taille (RIBÉREAU-GAYON, 2006b; FLANZY et al. 2003; ZOECKLEIN, 2002).

A adição de dióxido de enxofre é efetuada no mosto no momento em que escorre da prensa, não diretamente na uva para evitar a extração de compostos fenólicos que venham a provocar o escurecimento do mosto; as doses preconizadas adicionadas às primeiras frações de mosto são em torno de 40 a 50 mg.L⁻¹ para o cuvée e de 50 a 80 mg.L⁻¹ para os tailles. Para evitar a fermentação malolática a dosagem deve ser aumentada de 20 a 30 mg.L⁻¹. Alguns métodos preconizam a adição de dióxido de enxofre somente após a clarificação (debourragem), pois essa técnica permite oxidar durante a clarificação uma parte da matéria corante (RIBÉREAU-GAYON, 2006b; FLANZY et al., 2003).

A clarificação do mosto pode ser feita de forma estática ou mediante centrifugação. A clarificação é necessária para a redução da concentração de proteínas e compostos fenólicos que venham a propiciar o escurecimento do vinho base, porém, uma redução drástica de proteínas promove também a redução da efervescência e da persistência da espuma. Dessa forma, utilizam-se concentrações entre 25 e 30 g.L⁻¹ de bentonite, o suficiente para fixar a proteína instável presente no mosto. Desse modo, podem ser utilizadas enzimas pectolíticas para auxiliarem na clarificação, como também podem ser utilizados clarificantes à base de sol de sílica e gelatina. Após a etapa de clarificação são adicionadas leveduras selecionadas ao mosto e a

fermentação primária é efetuada em tanques de aço inox com temperatura controlada entre 15 e 17 °C, e acompanhamento pelo açúcar residual edensidade. Depois de finalizada a primeira fermentação, procede-se a estabilização tartárica do vinhobase por meio de resfriamento a 4 °C do vinho base visando à precipitação dos ácidos orgânicosossilificados (MORENO-ARRIBAS et al., 2009).

Vinícius Caliar, Jean Pierre Rosier, Marilde T. Bordignon
LuizEvidência, Joaçaba v. 13 n. 1, p. 65-77, janeiro/junho 2013 72

Para a elaboração do cuvée, corte do vinho base, utilizam-se vinhos de diferentes safras, variedades e vinhedos, entre outras variáveis, buscando-se obter o melhor aroma, acidez e corpo para promover a espumantização. Posteriormente, é efetuada a filtração e a adição do licor de tirage, elaborado com cuvée adicionado de leveduras selecionadas, coadjuvantes de clarificação, nutrientes e açúcar na proporção necessária para atingir na fermentação, pressão de seis atm (aproximadamente 24 g.L⁻¹ de açúcar) (FLANZY et al., 2003). Após a adição do licor de tirage o espumante é envasado e colocado um opérculo plástico na garrafa (bidule) como invólucro para a sedimentação das leveduras durante a remuage. Fechando-se com a tampa corona (tampinha de metal). A fermentação na garrafa é denominada de segunda fermentação; a primeira é a alcoólica que originou o vinho base.

A segunda fermentação confere cerca de 1,5% de álcool a mais que o teor existente no vinhobase, dióxido de carbono e pressão responsável pela perlage e coroa do espumante. As garrafas devem ser armazenadas em temperatura menor que 15 °C, durante aproximadamente 60 dias, até concluírem a fermentação. Terminada essa etapa, 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).

Após a segunda fermentação as garrafas são colocadas em estivas, pilhas de garrafas deitadas umas sobre as outras e separadas por ripas de madeira. Essa etapa é realizada na faixa de temperatura entre 15 e 18 °C. As leveduras que sedimentam entram em processo de autólise e vão liberando substâncias ao meio, principalmente compostos nitrogenados, sendo responsáveis pela qualidade característica desse tipo de espumante.

O tempo necessário para o envelhecimento e a autólise é regulamentado pela legislação dos países ou pelas normas de denominação de origem. Na Espanha, o tempo mínimo para as Cavas é de nove meses

(COUNCIL REGULATION, 1999); para os espumantes italianos com denominação de origem de Trento, no mínimo 15 meses para o branco comum e 24 meses para o reserva (CHEMOLL et al., 2011). Os champagnes franceses, para serem considerados non vintage, no mínimo 15 meses e, vintage, no mínimo 36 meses de envelhecimento (FRANÇA, 2010).

O remuage ou rotação da garrafa é realizada 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 período dura aproximadamente 20 dias e pode se estender até oito semanas. As garrafas são giradas, aproximadamente um quarto de volta, uma a uma, diariamente. Esse processo também pode ser mecanizado (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, colocar em caixas com o bico para baixo, congelar o pescoço da garrafa em um congelador de bicos, retirar a tampinha de metal que, em razão da pressão interna da garrafa, expõe o bloco de gelo contendo os sedimentos que se formam no bico em conjunto com o opérculo (bidule), adicionar imediatamente o licor de expedição (álcool vínico, brandy, vinhos diversos ou pelo próprio espumante e açúcar em quantidade específica para determinar o tipo de produto), 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).

Vinhos espumantes: métodos de elaboração Evidência, Joaçaba v. 13 n. 1, p. 65-77, janeiro/junho 2013 73.

2.2 MÉTODO CHARMAT

O método charmat ou chaussepied é caracterizado pela segunda fermentação realizada em tanques de inox que suportam alta pressão, também denominados autoclaves ou tanques de pressão. O princípio de elaboração do espumante é o mesmo do método tradicional, pois o vinho base fermentado em ambiente fechado produz pressão por meio do dióxido de carbono, liberado na fermentação do vinho base pelas leveduras; as principais etapas do método e estão descritas no Quadro 3.

Quadro 3 – Etapas de elaboração de vinhos espumantes pelo método charmat

Primeira fermentação e produção do vinho base	<p style="text-align: center;">Colheita das uvas Desengace e prensagem das uvas para a obtenção do mosto Adição de dióxido de enxofre Clarificação Adição de leveduras selecionadas Fermentação à temperatura controlada (15-18 °C) Adição de coadjuvante de clarificação Estabilização tartárica Elaboração de <i>cuvée</i> (<i>blend</i> de diferentes vinhos base de diferentes vinhedos, safras, etc.) Filtração</p>
Segunda fermentação	<p style="text-align: center;">Adição do licor de tirage (sacarose, leveduras selecionadas, nutrientes e clarificante) ao vinho base Fermentação em tanques de pressão (tomada de espuma) Adição de licor de expedição Filtração Envase Rolhamento, engaiolamento e embalagem final</p>

Fonte: os autores.

As etapas realizadas na primeira fermentação são similares ao método clássico; porém, em geral, utilizam-se uvas de menor qualidade para a elaboração pelo método charmat do que pelo método clássico, em razão do menor tempo de envelhecimento em contato com a borra para a promoção da autólise das leveduras (RIBÉREAU-GAYON, 2006b).

A segunda fermentação é realizada em tanques de pressão de grandes volumes adaptados com agitadores, que promovem a suspensão das leveduras para auxiliarem na autólise destas. Alguns autores sugerem a utilização de uma lise térmica, submetendo o espumante a temperaturas de 40 a 42 °C, porém, a lise térmica comparada à autólise clássica promove uma diminuição da qualidade do espumante e diminuição de tempo para a expedição.

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 et al., 2000). O engarrafamento é feito em envasadora isobárica. Os licores de tiragem e expedição são semelhantes aos utilizados no método tradicional. Neste método, o envelhecimento sobre as leveduras geralmente é menor, o que propicia a elaboração do espumante jovem e frutado com características varietais. As variedades mais utilizadas são o grupo das moscatéis, porém, quando utilizam-se variedades neutras, como o chardonnay, elaboram-se os espumantes com um maior tempo de contato com as leveduras (acima de nove meses) denominando o processo de charmat longo (JACKSON, 2008).

Vinicius Caliar, Jean Pierre Rosier, Marilde T. Bordignon LuizEvidência, Joaçaba v. 13 n. 1, p. 65-77, janeiro/junho 2013 74.

2.3 MÉTODO ASTI OU MOSCATEL ESPUMANTE

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 moscatelespumante. Esse produto é submetido somente a uma fermentação, conforme descrito na Quadro 4.

Quadro 4 – Etapas de elaboração de vinhos espumantes pelo método asti

Colheita das uvas
Desengace e prensagem das uvas para a obtenção do mosto
Adição de dióxido de enxofre
Armazenamento a baixa temperatura
Clarificação com avaliação e diminuição dos teores de nitrogênio
Filtração
Adição de leveduras selecionadas
Fermentação à temperatura controlada (15-18 °C) em tanque aberto até a graduação alcoólica de 6 e 6,5%
Fechamento do tanque
Tomada de espuma
Resfriamento e filtração
Repouso e filtração final
Envase isobarométrico
Rolhamento, engaiolamento e embalagem final

Fonte: os autores.

Na preparação do mosto, a uva utilizada é do grupo das 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. Esse procedimento é adotado na Itália e em outras regiões vitivinícolas, como em parte da Serra Gaúcha, RS. No Vale do São Francisco, PE elabora-se espumante moscatel utilizando o mosto obtido diretamente da colheita da uva considerando a possibilidade de programação das colheitas da uva durante o ano inteiro (RIZZON; MENNEGUZZO; GASPARIN, 2005; TONIETTO, 2007; FLANZY et al., 2000).

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. A seguir, é fechado e inicia-se a tomada de espuma para a incorporação do dióxido de carbono. Terminada essa fase, os parâmetros de etanol são de seis 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 é completa, resulta em um produto doce e com baixo teor alcoólico. Esse tipo de vinho espumante deve ser consumido novo, de preferência no mesmo ano de sua elaboração, para conservar seu aroma floral e frutado (RIZZON; MENNEGUZZO; GASPARIN, 2005).

3 CONCLUSÃO

Vinhos espumantes são tipicamente classificados em relação ao método de elaboração. No Brasil, os principais métodos utilizados são o clássico, o charmat e o asti ou moscatel. Na elaboração de espumantes pelo método clássico, em geral, obtêm-se espumantes com melhores características sensoriais quando comparados aos espumantes elaborados pelos métodos asti e charmat.

Vinhos espumantes: métodos de elaboração Evidência, Joaçaba v. 13 n. 1, p. 65-77, janeiro/junho 2013 75

O método charmat é um método que apresenta menor custo (decorrente do menor tempo de contato com as leveduras), os produtos elaborados apresentam características sensoriais com menor qualidade quando comparado com o método clássico. O método é utilizado em geral para variedades de uvas mais aromáticas, quando utilizado com uvas neutras promove-se o envelhecimento em contato com a borra na própria autoclave, sendo então denominado método charmat longo.

No método asti ocorre somente uma fermentação, o produto apresenta menor concentração alcoólica sendo mais leve; é o método que melhor atribui os aromas primários das variedades, geralmente do grupo dos moscatéis e sem envelhecimento em contato com as leveduras.

Pesquisas têm objetivado modificações dos métodos de elaboração de espumantes, principalmente o método clássico e nas modificações decorrentes da segunda fermentação e da autólise das leveduras.

O Brasil tem apresentado ao mercado consumidor nacional e internacional excelentes espumantes, com uma maior produção de garrafas pelos métodos charmat e asti, principalmente no Sul do Brasil,

em Santa Catarina, que é o segundo maior produtor nacional de vinhos. A produção de espumantes no Estado cresceu 640% de 2007 a 2010, demonstrando a aceitação dos espumantes e a aptidão da indústria vinícola para a sua elaboração, motivando cada vez mais a elaboração de espumantes.

REFERÊNCIAS

AMERINE, M. A.; WINKLER, A. J. Composition and quality of musts and wines of Californiagrapes. Florida: University of California, 1944.

ASSOCIAÇÃO DOS PRODUTORES DA UVA E DO VINHO GOETHE. 2012. Disponível em: <<http://www.progoethe.com.br>>. Acesso em: 29 nov. 2012.

AZNAR, M.; ARROYO, T. Analysis of wine volatile profile by purge-and-trap-gas chromatography-mass spectrometry: application to the analysis of red and white wines from different Spanish regions. *Journal of Chromatography A.*, v. 1165, n. 1-2, p. 151-157, 2007.

BRASIL. Decreto n. 99.066, de 08 de março de 1990. Regulamenta a Lei n. 7.678, de 08 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados do vinho e da uva. *Diário Oficial da União, Brasília, DF, 09 mar. 1990.*

_____. 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.*

CAMARGO, U. A. Uvas americanas e híbridas para processamento em clima temperado. Brasília, DF: Embrapa, 2003. (Sistema de produção, 2). Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em: 22 nov. 2011.

CAMARGO, U. A.; ZANUZ, M. C. Embrapa 131-Moscato Embrapa – nova cultivar para elaboração de vinho branco. Brasília, DF: Embrapa, 1997. (Comunicado Técnico, 24).

Vinícius Caliar, Jean Pierre Rosier, Marilde T. Bordignon LuizEvidência, Joaçaba v. 13 n. 1, p. 65-77, janeiro/junho 2013 76.

CHEMOLLI, M. et al. La Tutela della vitivinicoltura in Trentino. Trento: Grafiche Futura, 2011.294 p.

COETZEE, C.; DU TOIT, W. J.; A comprehensive review on Sauvignon blanc aroma with a focus on certain positive volatile thiols. Food Research International, 2011.

COUNCIL regulation n. 1493/1999 of 17 may 1999 on the common organization of the market in wine 1179/1-84.

DRY, P. R.; EWART, A. J. W. Sites and variety selection for premium grapes for Australian sparkling wine. Proceedings of the Australian Society of Viticulture, 1985.

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

FRANÇA. Jorf n. 0273, du 25 novembre 2010. Texte n. 8, écret n. 2010-1441, du 22 novembre 2010 relatif à l'appellation d'origine contrôlée «Champagne», 2010.

FRANCIOLI, S. et al. Volatile Compounds by SPME-GC as Age Markers of Sparkling Wines. American Journal of Enology and Viticulture, v. 3, p. 158-162, apr. 2003.

GIOVANNINI, E.; MANFROI, E. Viticultura e Enologia: elaboração de grandes vinhos nos terroirs brasileiros. Bento Gonçalves: IFRS, 2009. 344 p.

GONZÁLEZ, S. S. et al. Natural hybrids from *S. cerevisiae*, *S. bayanus* and *S. kudriavzevii* in wine fermentations. Fems Yeast Research, v. 6, p. 1221-1234, 2006.

GRIS, E. F.; BRIGHENTI, E.; VIEIRA, H. J. Phenology and ripening of *Vitis vinifera* grape varieties in São Joaquim, southern Brazil: a new South American wine growing region. Ciencia e Investigación Agraria, v. 37, p. 61-75, 2010.

HIDALGO, P. et al. Sensory and analytical study of rose sparkling wines manufactured by secondfermentation in the bottle. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 52, n. 21, p. 6640-6645,2004.

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

MAIA, J. D. G.; CAMARGO, U. A. *Sistema de produção de uvas rústicas para processamento emRegiões Tropicais do Brasil*. Brasília, DF: Embrapa, 2005. (Sistema de Produção, 9). Disponível em:<<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em: 22 nov. 2011.

MELLO, L. M. R. de. *Vitivinicultura brasileira: panorama 2011*. Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br>>. Acesso em: 5 mar. 2013.

MORENO-ARRIBAS, M. Vitória; POLO, M. Carmen (Ed.). *Wine Chemistry and Biochemistry*.Madrid: Springer, 2009. 735 p.Vinhos espumantes: métodos de elaboraçãoEvidência, Joaçaba v. 13 n. 1, p. 65-77, janeiro/junho 2013 77

OUGH, C. S. *Estabilización*. In: COOK, T. (Ed.). *Tratado básico de enología*. Zaragoza: Acribia, 1992.

PEYNAUD, E. *Enología práctica: conocimiento y elaboración del vino*. 3. ed. Madrid: MundiPrensa,1999.

POZO-BAYÓN, M. A. et al. Chemical and biochemical features involved in sparkling wineproduction: from a traditional to an improved winemaking technology. *Trends in Food Science &Technology*, v. 20, p. 289-299, 2009.

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

_____. *Handbook of Enology: the microbiology of wine and vinifications*. 2. ed. Nova Jersey:Wiley & Sons, 2006b.

RIZZON, L. A.; MENEGUZZO, J.; GASPARIN, A. M. Elaboração de vinho muscatel espumante. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2005. (Documento 51).

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Avaliação da cv. Cabernet Franc para a elaboração de vinho tinto. Ciência Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 21, n. 2, p. 249-255, 2001.

SCHUCK, E. et al. Cultivar de videira Villenave. Revista Agropecuária Catarinense, v. 12, n. 1, p.17-19, mar. 1999.

STEVENSON, T. The Sotheby's Wine Encyclopedia. 4. ed. London: Dorling Kindersley, 2005.

TONIETTO, Jorge. 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: 22 nov. 2011.

TORRESI, S.; FRANGIPANE, M. T.; ANELLI, G. Biotechnologies in sparkling wine production: interesting approaches for quality improvement. Food Chemistry, v. 129, n. 3, p. 1232-1241, 2011.

VINEXPO, 14., 2011, Bordeaux. Anais... Bordeaux, 2011.

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

ZOECKLEIN, B. W. et al. Wine analysis and production: the Chapman e Hall Enology Library. Montreal: International Thompson Publishing, 1995.

Recebido em 08 de março de 2013

Aceito em 15 de março de 2013

APÊNDICE C

Tabelas de análises de mostos e vinhos

Composição físico-química do mosto safra 2010

Cultivares	Safr	Sólidos solúveis			Densida de	Acidez (meq.L ⁻¹)	total
		°Bri x	°Babo	pH			
Pinot Noir	2010	14,8	14,0	3,3	1069	112,0	
Niagara	2010	17,6	13,0	3,2	1063	90,0	
Goethe	2010	13,2	17,1	3,6	1083	97,0	
Chardonnay	2010	17,6	15,4	3,3	1078	145,0	
Villenave	2010	14,8	17,1	3,3	1084	104,0	
Moscato Giallo	2010	17,2	14,9	3,5	1073	87,0	
Moscato Embrapa	2010	20,2	12,9	3,3	1063	82,0	
Manzoni Bianco	2010	18,0	15,4	3,15	1076	123,0	
Sauvignon Blanc	2010	21,0	9,8	3,2	1048	100,0	
Pinot Grigio	2010	16,8	15,4	3,3	1064	112,0	
Riesling Renano	2010	16,6	12,9	3,1	1063	137,0	

Composição físico-química dos vinhos base, safra 2010

Cultivares	Acidez		SO ₂ Total (mg.L ⁻¹)	Extrato		SO ₂ livre (mg.L ⁻¹)	Açúcar residual g.L ⁻¹	Álcool %	pH
	total (meq.L ⁻¹)	Acidez volátil (meq.L ⁻¹)		Seco (g.L ⁻¹)					
Chardonnay	110,0	11,4	57,6	22,3	57,6	2,2	11,0	3,32	
Goethe	71,0	15,6	25,6	21,0	25,6	1,0	10,4	3,56	
Manzoni Bianco	98,0	6,1	22,4	22,4	22,4	1,0	9,7	3,15	
Moscato Embrapa	60,0	10,2	25,0	19,9	25,0	3,1	11,3	3,72	
Moscato Giallo	56,0	18,3	38,4	19,8	22,4	1,5	10,0	3,36	
Niagara	70,0	9,4	54,4	17,4	54,4	1,8	7,9	3,55	
Pinot Grigio	90,0	12,5	16,0	23,5	16,0	1,0	9,4	3,42	
Pinot Noir	90,0	10,0	41,6	20,3	41,6	2,5	9,9	3,41	
Riesling Renano	103,0	6,8	19,3	20,2	19,2	2,2	10,1	3,31	
Sauvignon Blanc	79,0	10,3	12,8	21,2	12,8	5,74	11,9	3,21	
Villenave	66,0	9,3	25,6	23,8	25,6	2,5	9,7	3,30	

Composição físico-química dos espumantes safra 2010

Cultivar	AT	AV	SO2T	ES	ESR	CIN	AR	AL	CI	DEN	RAE
Chardonnay	85	13,2	38,4	20,2	20,2	1,54	11,0	11,8	0,02	992	4,67
Goethe	74	13,5	19,2	21,7	21,7	1,98	1,0	11,4	0,05	992	4,31
Manzoni Bianco	113	6,2	16	31,3	24,11	1,24	8,19	10,8	0,017	997	3,58
Moscato Embrapa	70	10,74	35,2	30,4	22,63	1,86	8,7	12,3	0,02	995	4,34
Moscato Giallo	89	18,7	80,0	46,9	31,5	2,12	16,4	10,9	0,03	1003	2,76
Niagara	65	9,6	16,0	17,5	17,5	1,97	1,0	9,1	0,02	994	4,16
Pinot Grigio	82	12,2	16,0	16,5	16,5	1,31	1,0	10,5	0,02	992	5,09
Pinot Noir	71	12,9	22,4	15,4	15,4	1,94	1,0	11,4	0,01	990	5,92
Riesling Renano	115	7,0	22,4	30,7	27,2	1,2	4,5	11,2	0,02	997	3,17
Sauvignon Blanc	84	11,3	19,2	35,2	25,57	1,35	10,63	12,9	0,02	997	3,91
Villenave	58	9,5	16,0	14,2	14,2	1,75	1,0	10,8	0,02	991	5,91

AT-Acidez total (meq.L⁻¹), AV-Acidez volátil (meq.L⁻¹), SO₂T (mg.L⁻¹), ES-Extrato Seco (g.L⁻¹), ESR-Extrato Seco Reduzido (g.L⁻¹), CIN-Cinzas (g.L⁻¹), AR-Açúcar Redutor (g.L⁻¹), AL-Álcool (°GL), CI(g.L⁻¹ NaCl), DEN-Densidade, RAE-Relação álcool extrato seco