

Carolina Pretto Panceri

**IMPACTO DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DE UVAS EM
AMBIENTE CONTROLADO SOBRE A COMPOSIÇÃO
VOLÁTIL E FENÓLICA DE UVAS E VINHOS**

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 Dr.^a Marilde T.
Bordignon Luiz

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor utilizando o
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Panceri, Carolina Pretto

IMPACTO DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DE UVAS EM
AMBIENTE CONTROLADO SOBRE A COMPOSIÇÃO VOLÁTIL E
FENÓLICA DE UVAS E VINHOS / Carolina Pretto
Panceri; orientadora, Marilde T. Bordignon Luiz,
2017.

203 p.

Tese(doutorado)- Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Agrárias, Programa
de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos,
Florianópolis,
2017.

Inclui referências.

1. Ciência dos Alimentos. 2. Desidratação de
uvas. 3. Compostos voláteis. 4. Compostos
Fenólicos. 5. Técnicas pré-fermentativas. I.
Bordignon Luiz, Marilde T. . II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Ciência dos Alimentos. III. Título.

Carolina Pretto Panceri

**IMPACTO DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DE UVAS EM
AMBIENTE CONTROLADO SOBRE A COMPOSIÇÃO
VOLÁTIL E FENÓLICA DE UVAS E VINHOS**

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de “Doutor em
Ciência dos Alimentos” e aprovada em sua forma final pelo Programa
de Pós-Graduação em Ciências dos Alimentos.

Florianópolis, 27 de outubro de 2017.

Prof.^a Dr.^a Ana Carolina de Oliveira Costa
Coordenadora

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Marilde T. Bordignon-Luiz
Orientadora - Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr.^a Eliana Forte Gris
Membro - Universidade de Brasília

Prof. Dr. Vinícius Caliari
Membro - Universidade do Oeste de Santa Catarina

Prof. Dr. Bruno Dalazen Machado
Membro - Instituto Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr.^a Vivian Maria Burin
Membro - Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr.^a Carmen Maria Oliveira Müller
Membro - Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico a meu marido, Carlos Miguel
Rocha, pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Chegando ao final de uma etapa, muitos são aqueles que precisamos reconhecer, e eu sou grata à Deus por ter iluminado meus caminhos até aqui.

Ao meu marido Carlos Miguel Rocha, pelo incentivo e companheirismo nesta caminhada, e principalmente pelo seu amor incondicional.

À minha família, meus pais Luiz e Dirce, e meus irmãos Sara e Luigi, pela compreensão, apoio e carinho. Agradeço por me ensinarem que a humildade é a maior sabedoria.

À minha orientadora Profa. Dra. Marilde T. Bordignon Luiz, pela confiança e ensinamentos ao longo desse estudo. Obrigada pelo seu exemplo como profissional e por incentivar meu estágio à docência.

À Vinícola Panceri, por permitir a investigação de seu processo de desidratação, pelas amostras e por todo suporte durante este trabalho. Agradeço pela oportunidade de participar do Programa RHAE Pesquisador na Empresa, em parceria com o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Agradeço ao enólogo Marcel Giovani Salante, pela amizade, orientação e ajuda incansável.

À Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina (Epagri), Estação Experimental de Videira, por oportunizar a realização de parte dos experimentos desta tese no Laboratório de Análises de Bebidas e Vinagre. Agradeço em especial ao Dr. Vinícius Caliarri, pela sua disponibilidade e confiança. Aos demais colegas da Epagri, por estarem sempre dispostos a ajudar e compartilhar comigo seus conhecimentos.

À colega e Profa. Dra. Stefani G. Arcari, pela sua amizade, pela parceria na realização de parte dos experimentos desta tese e todo conhecimento compartilhado.

Às meninas do Laboratório de Bioquímica de Alimentos, o lab, Nayla, Vívian, Saionara, Trilícia, Isabel, Isabela e Carla, pela amizade, pelo incentivo nesta caminhada e pelos inesquecíveis momentos compartilhados.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Campus Urupema, por se tornar minha nova casa. Em especial a Profa. Dra. Paula Iaschitzki Ferreira, pela amizade desde o dia que nos conhecemos e, ao Prof. Dr. Bruno Dalazen Machado pela acolhida.

À todos os professores que participaram de minha formação acadêmica, muito obrigada pelos ensinamentos, em especial aos

professores dos Programa Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

À todos que contribuíram para realização deste trabalho, meu respeito e agradecimento.

‘O principal na vida não é o conhecimento, mas o uso que dele se faz’.
(Talmude)

RESUMO

PANCERI, Carolina P. Impacto do processo de desidratação de uvas em ambiente controlado sobre a composição volátil e fenólica de uvas e vinhos. 2017. 203p. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC.

As técnicas pré-fermentativas adotadas durante a vinificação, como a desidratação de uvas, são conhecidas por influenciarem a composição química e a qualidade sensorial dos vinhos. As mudanças na composição química das uvas quando são desidratadas estão relacionadas com o processo utilizado e o percentual de perda de massa de água empregado. O objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos do processo de desidratação de uvas em ambiente controlado sobre a composição química de mostos e vinhos, em relação aos ácidos orgânicos, composição fenólica e evolução durante envelhecimento em garrafa, e composição volátil e perfil sensorial. Para este estudo foram utilizadas uvas *Vitis vinifera* das variedades Cabernet Sauvignon e Merlot colhidas com 17 ± 1 °Brix ou 20 ± 1 °Brix. O processo de desidratação das uvas foi realizado em ambiente controlado com temperatura de 7 °C, umidade relativa de 35% e fluxo de ar de $12\text{m}^3 \text{s}^{-1}$. As amostras de mosto e vinho foram obtidas de uvas desidratadas em diferentes percentuais (10%, 20%, 30% e 40% de seu peso inicial) e amostras obtidas de uvas sem desidratação foram utilizadas como controle. Foram realizadas análises físico-químicas; análises espectrofotométricas e por cromatografia líquida de alta eficiência para determinação da composição fenólica e de ácidos orgânicos; análises por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas para determinação da composição volátil; e análise descritiva quantitativa para determinação do perfil sensorial dos vinhos. Os resultados demonstraram que o processo de desidratação de uvas em ambiente controlado proporciona mostos com alta concentração de sólidos solúveis totais, ricos em ácidos orgânicos e composição volátil diferenciada. Ácidos tartárico, málico e cítrico foram quantificados em todas as amostras de mosto e vinho, enquanto mostos e vinhos produzidos com uvas desidratadas 20%, 30% e 40% também apresentaram concentrações de ácido succínico, láctico e acético. Os resultados demonstraram que a composição fenólica inicial e evolução dos vinhos durante o envelhecimento em garrafa foi diferente conforme a variedade de uva e percentual de desidratação aplicado, no entanto ao longo dos 22 meses de envelhecimento em garrafa, as diferenças na

composição fenólica entre o vinho controle e vinhos de uvas desidratadas da mesma variedade foram minimizadas. A evolução da composição fenólica dos vinhos controle e produzidos com uvas desidratadas, durante armazenamento em garrafa, demonstrou que as principais alterações ocorreram entre o 10° e 13° mês, porém as alterações nos vinhos produzidos com uvas desidratadas foram pequenas em relação às amostras controle, indicando que esses vinhos podem ser armazenados por longos períodos. A análise da composição volátil de mostos de uvas, colhidas em dois diferentes estádios de maturação, demonstrou que o processo de desidratação em ambiente controlado pode auxiliar na maturação aromática de uvas Cabernet Sauvignon, pois moléculas como acetato de furfurila, L-mentol, γ -nonalactona e álcool furfúrico foram identificadas nos mostos de uva. Vinhos produzidos com uvas desidratadas apresentaram composição volátil distinta em relação a amostra controle devido a concentração de α -terpenol, citronelol, acetato de etila, γ -nonalctona, vanilina, benzaldeído e também de 2-isobutil-3-metoxipirazina. Os resultados da análise de composição volátil demonstraram que os vinhos produzidos com uvas desidratadas 30% e 40% apresentaram características aromáticas típicas do processo, independente do grau de maturação inicial da uva. A análise sensorial demonstrou que os vinhos produzidos com uvas desidratadas apresentam maior intensidade nos atributos sensoriais de aroma de café, madeira e baunilha, além de menor intensidade nos aromas primários. Este estudo demonstrou que o processo de desidratação de uvas em ambiente controlado modifica a composição de ácidos orgânicos, fenólica e volátil das uvas e respectivos vinhos. Esse processo pode ser utilizado como alternativa para promover a qualidade das uvas e produzir vinhos com características diferenciadas e de alto valor agregado, pois promove a qualidade aromática de vinhos e proporciona um caráter sensorial distinto, além de garantir a estabilidade fenólica do vinho por longos períodos de armazenamento em garrafa.

Palavras-chave: Composição fenólica. Composição volátil. Técnicas pré-fermentativas.

ABSTRACT

PANCERI, Carolina P. Impact of grape dehydration process under controlled conditions on the volatile and phenolic composition of grapes and wines. 2017. 203p. Thesis (Doctorate in Food Science). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC.

The pre-fermentative techniques adopted during winemaking, such as grape dehydration, are known to influence a chemical composition and sensorial quality of wines. Changes in the chemical composition of the grapes during the dehydration process are influenced mainly by the dehydration process used, the grape variety and the percentage of water loss. The objective of this study was to evaluate the effect of grape dehydration process, carried out under controlled environmental conditions, on the organic acids, phenolic composition and the evolution during bottle ageing, and on the volatile and sensory composition of musts and wines. For this study, Cabernet Sauvignon and Merlot grapes varieties were used. The grape dehydration process was carried out in controlled conditions, with a constant temperature of 7 °C, relative humidity of 35 % and volumetric airflow of 12 m³/s. Samples of musts and wines were obtained from grapes dehydrated in different percentages (10%, 20%, 30% and 40% of their initial weight) and musts and wines made from grapes without dehydration were used as control samples. Physicochemical parameters were measured to determine the classical oenological parameters; spectrophotometric and high performance liquid chromatography analysis were used to determine the phenolic and organic acids composition; gas chromatography analysis were used to determine the volatile composition; and sensory profile of wines was determinate by quantitative descriptive analysis. The results demonstrate that dehydration process under controlled conditions provide grapes musts with high soluble solid contents, rich in organic acids and differentiated volatile composition. Tartaric, malic and citric acids were detected in all musts studied. The musts and wines obtained from grapes dehydrated to the percentage of 20%, 30% and 40% also showed contents of succinic, lactic and acetic acid. The results show that the initial phenolic composition and evolution of the wines during bottle ageing were different according to grape variety and the percentage of dehydration applied, however during the 22 months of bottle ageing, the differences between wines from dried grapes and control wines were minimized. The phenolic profile evolution of control wines and wines from dehydrated grapes during bottle ageing showed that the main

changes occurred during the 10th and 13th month, but the changes in wines produced from dried grapes were softer than control wines, indicating that dehydration process improve the wine phenolic stability and permit long periods of ageing. The analysis of the volatile composition of grapes harvest in two different maturity grades, demonstrated that grape dehydration process under controlled environment could aid the aromatic maturation of Cabernet Sauvignon grapes, due to the presence of volatile such as furfuryl acetate, L-menthol, γ -nonalactone and furfuryl alcohol in grape musts. Aromatic complexity was observed in wines made from dehydrated grapes due to the concentration of α -terpineol, citronellal, ethyl acetate, γ -nonalactone and 2-isobutyl-3-methoxypyrazine. The results of the volatile composition analysis showed that the wines produced with grapes dehydrate 30 and 40% presented aromatic characteristics typical of the dehydration process, independent of the maturation degree of the grape. Sensory analysis showed that wines produced from dried grapes presented higher intensities of coffee, wood, vanilla aroma and lower intensity in the primary aromas. This study demonstrates that the grape dehydration process under controlled conditions modify the organic acids, phenolic and volatile composition of grapes musts and wines. The process studied could be used as an alternative pre-fermentative process to promote the grape quality and wines, due to improve in volatile composition of the wines and provide a differentiated sensory character, besides allowing wine phenolic stability for long periods of bottle storage.

Keywords: Phenolic composition. Volatile composition. Pre-fermentative processes.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- Figura 1.** Principais ácidos orgânicos da uva e do vinho..... 43
- Figura 2.** Principais substâncias voláteis presentes na uva e no vinho 49
- Figura 3.** Principais ácidos fenólicos e estilbenos da uva e do vinho 62
- Figura 4.** Principais flavonoides da uva e do vinho..... 65
- Figura 5.** Estrutura das proantocianidinas polimerizadas 71
- Figura 6.** Formação piranoantocianinas (a), vinilfenóis (b) e flavanol-piranoantocianinas (c)..... 72
- Figura 7.** Mecanismo proposto para formação de portisinas A em vinhos 74
- Figura 8.** Reação direta de condensação entre antocianinas e proantocianidinas 75
- Figura 9.** Reação direta de condensação entre antocianinas e proantocianidinas 76
- Figura 10.** Reação indireta de condensação entre antocianinas e flavan-3-óis em presença de acetaldeído..... 77

CAPÍTULO 2

- Figura 1.** Amostras de mostos e vinhos. Amostras de mosto e vinho controle (--) foram obtidos logo após a colheita e amostras de mostos e vinhos produzidos com uvas desidratadas (-) foram obtidas após as uvas desidratarem 10%, 20%, 30% e 40% de seu peso inicial 86

CAPÍTULO 3

- Figure 1.** Evolution of the main phenolic families, colour index and antioxidant activity of Cabernet Sauvignon and Merlot wines during 22 months of ageing in bottle..... 106
- Figure 2.** Evolution of the percentage of monomeric, polymeric and copigmented anthocyanins of Cabernet Sauvignon and Merlot control wines (CS0, M0) and wines from 30% dried grapes (CS3, M3) and 40% dried grapes (CS4, M4) during 22 months of ageing in bottle 109
- Figure 3.** Evolution of the individual phenolic compounds (mg L⁻¹) of Cabernet Sauvignon and Merlot wines during 22 months of ageing in bottle..... 110

CAPÍTULO 4

Figure 1. Principal component analysis of wines and volatile compounds (isoamyl alcohol: Iso; trans 3-hexenol: T3 h; cis 3-hexenol: C3 h; benzyl alcohol: Bea; 2-phenylethyl alcohol: 2pa; 3-methylthiopropanol: 3mp; zingerone: Zin; Isoamyl lactate: Ila; ethyl lactate: Ela; ethyl 4-hydroxybutyrate: Ehy; diethyl succinate: Dsu; diethyl malate: Dma; 2-Furaldehyde: Fur; benzaldehyde: Bem; octanoic acid: Oct; vanilline: Van; Ethyl vanillate: Eva; vanillic acid: Vac; Linalool Oxide A: Loa; Linalool Oxide C: Loc; alpha-terpeniol: Ate; exo-2-hydroxycineole: Exo; trans geranic acid: Tga; trans-8-hydroxylinalool: T8 h; actinidols 1 isomer: ac1; actinidols 2 isomer: Ac2; 3-oxo-alpha-ionol: 3ox; 3-hydroxy-7,8-dihydro-beta-ionol: 3hd; vomifoliol: Vom) 143

CAPÍTULO 5

Figura 1. Concentração de 2-isobutil-3-metoxipirazina (ng L^{-1}) em vinhos produzidos com uvas colhidas a 20 °Brix (CS200) e desidratadas 20% (CS202) e 40% (CS204) de seu peso inicial. Os resultados são as médias \pm desvio padrão ($n=3$). Letras diferentes representam diferença significativa entre amostras conforme teste de Tukey ($p \leq 0,05$)..... 173

Figura 2. Análise de Componentes Principais dos voláteis de vinhos Cabernet Sauvignon produzidos a partir de uvas colhidas em dois estádios de maturação e desidratadas em diferentes percentuais. CS170 = vinho produzido com uvas colhidas à 17 °Brix (controle); CS171 = vinho produzido com uvas colhidas à 17 °Brix desidratadas 10%; CS172 = vinho produzido com uvas colhidas à 17 °Brix desidratadas 20%; CS173 = vinho produzido com uvas colhidas à 17 °Brix desidratadas 30%; CS174 = vinho produzido com uvas colhidas à 17 °Brix desidratadas 40%; CS200 = vinho produzido com uvas colhidas à 20 °Brix (controle); CS201 = vinho produzido com uvas colhidas à 20 °Brix desidratadas 10%; CS202 = vinho produzido com uvas colhidas à 20 °Brix desidratadas 20%; CS203 = vinho produzido com uvas

colhidas à 20 °Brix desidratadas 30%; CS204 = vinho
produzido com uvas colhidas à 20 °Brix desidratadas
40% 175

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

- Tabela 1.** Parâmetros enológicos de mostoss e vinhos produzidos com uvas controle e uvas desidratadas 10%, 20%, 30% e 40% de seu peso inicial..... 90
- Tabela 2.** Ácidos orgânicos (g L^{-1}) em mostos e vinhos produzidos com uvas controle (sem desidratação) e uvas desidratadas 10%, 20%, 30% e 40% do seu peso inicial..... 93

CAPÍTULO 3

- Table 1.** Physicochemical parameters of Cabernet Sauvignon and Merlot wines obtained from 0, 30 and 40% dehydrated grapes after bottling (T0) 104

CAPÍTULO 4

- Table 1.** Physicochemical parameters of Cabernet Sauvignon and Merlot musts and wines obtained from control, 30 and 40 g/100 g dehydrated grapes 133
- Table 2.** Volatile compounds ($\mu\text{g L}^{-1}$) of Cabernet Sauvignon and Merlot wines obtained from control, 30 and 40 g/100 g dehydrated grapes 135
- Table 3.** Aroma descriptors definition of Cabernet Sauvignon and Merlot wines obtained from control, 30 and 40 g/100g dehydrated grapes and the means of relative intensities for the attributes 144

CAPÍTULO 5

- Tabela 1.** Parâmetros enológicos das amostras de uva durante o período de maturação na planta e desidratação em ambiente controlado (10%, 20%, 30% e 40% do peso inicial) 157
- Tabela 2.** Parâmetros enológicos dos vinhos produzidos com uvas colhidas em diferentes estádios de maturação e desidratadas em ambiente controlado 10%, 20%, 30% e 40% de seu peso inicial..... 159

- Tabela 3.** Substâncias voláteis identificadas em uvas Cabernet Sauvignon durante maturação na planta e processo de desidratação em ambiente controlado..... 163
- Tabela 4.** Composição volátil de vinhos Cabernet Sauvignon ($\mu\text{g L}^{-1}$) produzidos com uvas colhidas em diferentes estádios de maturação e desidratadas em diferentes percentuais... 169

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABTS	2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazol) 6-ácido sulfônico
ACP	Análise de componentes principais (do inglês: PCA- <i>principal component analysis</i>)
ADQ	Análise sensorial descritiva quantitativa
CG-FID	Cromatógrafo a gás acoplado ao detector de ionização em chama (do inglês: gas chromatography flame ionization detector)
CG-IT/MS	Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrofotômetro de massas ion trap (do inglês: gas chromatography-ion trap/mass spectrometry)
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
DEEMM	Dietil etoximetilenomalonato
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês: high-performance liquid chromatography)
HS-SPME	Microextração em fase sólida no modo headspace (do inglês: headspace solid phase microextraction)
IBMP	3-isobutil-2-metoxipirazina
LTPRI	Índice de retenção linear (do inglês: linear temperature programmed retention index)
NIST	National Institute of Standards and Technology
OAV	Valor de atividade do odor (do inglês: odor activity value)
OIV	Organização internacional da Vinha e do Vinho
OT	Limiar de percepção olfativa (do inglês: odour threshold)
SST	Tóxicos solúveis totais
TEAC	6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico
TR	Tempo de retenção

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	27
CAPÍTULO 1	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
1.1 VITIVINICULTURA EM SANTA CATARINA.....	33
1.1.1 Variedades estudadas.....	34
1.1.1.1 Cabernet Sauvignon	34
1.1.1.2 Merlot.....	34
1.1.2 Maturação da uva	35
1.2 DESIDRATAÇÃO DE UVAS	36
1.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA UVA E DO VINHO.....	39
1.3.1 Açúcares.....	40
1.3.2 Etanol	41
1.3.3 Ácidos orgânicos.....	42
1.3.4 Composição nitrogenada	45
1.3.5 Composição volátil	48
1.3.5.1 Terpenos.....	52
1.3.5.2 C-13 Norisoprenóides	52
1.3.5.3 Metoxipirazinas.....	53
1.3.5.4 Álcoois Superiores	55
1.3.5.5 Ésteres	56
1.3.5.6 Ácidos graxos.....	57
1.3.5.7 Aldeídos	57
1.3.5.8 Cetonas.....	58
1.3.5.9 Lactonas	59
1.3.5.10 Substâncias sulfuradas	60
1.3.6 Composição fenólica.....	61
1.3.6.1 Ácidos fenólicos e estilbenos	62
1.3.6.2 Flavonoides	64
1.4 EVOLUÇÃO DA COMPOSIÇÃO FENÓLICA AO LONGO DO ENVELHECIMENTO EM GARRAFA	70
1.4.1 Reações de polimerização das proantocianidinas.....	71
1.4.2 Reações das antocianinas e moléculas de menor massa molar	72
1.4.3 Reações de condensação entre antocianinas e proantocianidinas.....	74
1.5 ANÁLISE SENSORIAL DE VINHO.....	78

CAPÍTULO 2	
DESIDRATAÇÃO DE UVAS EM AMBIENTE CONTROLADO: EFEITO SOBRE A COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS DE MOSTOS E VINHOS.....	
	81
RESUMO.....	83
2.1	INTRODUÇÃO.....
	84
2.2	MATERIAIS E METODOS.....
	85
2.2.1	Uvas.....
	85
2.2.2	Processo de desidratação.....
	85
2.2.3	Amostras de mosto e vinho.....
	86
2.2.4	Reagentes e padrões.....
	87
2.2.5	Parâmetros enológicos.....
	87
2.2.6	Análises cromatográficas.....
	87
2.2.7	Statistical analysis.....
	88
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....
	88
2.4	CONCLUSÃO.....
	94

CAPÍTULO 3	
IMPACTO DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DE UVAS SOBRE A COMPOSIÇÃO FENÓLICA DE VINHOS DURANTE ENVELHECIMENTO EM GARRAFA.....	
	95
RESUMO.....	97
ABSTRACT.....	98
3.1	INTRODUCTION.....
	98
3.2	MATERIAL AND METHODS.....
	100
3.2.1	Chemicals.....
	100
3.2.2	Grape, dehydration process and winemaking.....
	100
3.2.3	Oenological Parameters.....
	101
3.2.4	Spectrophotometric analysis.....
	102
3.2.5	Chromatographic analysis.....
	102
3.2.6	Statistical analysis.....
	103
3.3	RESULTS AND DISCUSSION.....
	103
3.3.1	Polyphenols content, colour parameters and antioxidant activity.....
	105
3.3.2	Individual phenolic compounds evolution.....
	110
3.4	CONCLUSIONS.....
	117
3.5	REFERENCES.....
	118

CAPÍTULO 4

CARÁTER AROMÁTICO DE VINHOS CABERNET SAUVIGNON E MERLOT PRODUZIDOS COM UVAS DESIDRATADAS EM AMBIENTE CONTROLADO

RESUMO	125
ABSTRACT	126
4.1 INTRODUCTION	126
4.2 MATERIALS AND METHODS	128
4.2.1 Samples	128
4.2.2 Reagents and standards	129
4.2.3 Physicochemical parameters	129
4.2.4 Nitrogen compounds	129
4.2.5 Volatile compounds	129
4.2.6 Odour activity value	131
4.2.7 Sensory analysis	131
4.2.8 Statistical analysis	131
4.3 RESULTS AND DISCUSSION	132
4.3.1 Physicochemical parameters and nitrogen composition of musts	132
4.3.2 Volatile composition of the wines	134
4.3.3 Sensory analysis	143
4.4 CONCLUSIONS	145
4.5 REFERENCES	146

CAPÍTULO 5

IDENTIFICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO VOLÁTIL DE UVAS DURANTE A MATURAÇÃO NA PLANTA E DURANTE O PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO EM AMBIENTE CONTROLADO: IMPACTO NO AROMA DOS VINHOS

RESUMO	153
5.1 INTRODUÇÃO	154
5.2 MATERIAL E MÉTODOS	156
5.2.1 Reagentes e padrões	156
5.2.2 Uvas e processo de desidratação	156
5.2.3 Vinificação	158
5.2.4 Análise de substâncias voláteis	159
5.2.4.1 Extração	159
5.2.4.2 Análises CG-IT/MS	160
5.2.4.3 Análises GC/FID	160
5.2.4.4 Análise de 2-isobutil-3-metoxipirazina	161
5.2.4.5 OAV	161

5.2.5	Análise estatística.....	161
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	162
5.3.1	Identificação da composição volátil de uvas durante a maturação na planta e efeito do processo de desidratação em ambiente controlado.....	162
5.3.2	Impacto da desidratação das uvas no perfil volátil dos vinhos.....	168
5.4	CONCLUSÃO.....	176
	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	177
	REFERÊNCIAS.....	179
	APÊNDICE A – Material Suplementar referente aos resultados do Capítulo 3.....	195
	APÊNDICE B – Termo de Consentimento Livre e Esclarecido. (Análise sensorial descritiva quantitativa dos vinhos).....	200
	APÊNDICE C – Ficha para análise sensorial descritiva quantitativa (ADQ) desenvolvida pela equipe de julgadores e utilizada para avaliação das amostras.....	202
	ANEXO A – Parecer de aprovação do Comitê de Ética em Pesquisa com Seres Humanos da Universidade Federal de Santa Catarina.....	203

INTRODUÇÃO

O processo de desidratação de uvas para vinificação é utilizado com intuito de aumentar a concentração de sólidos solúveis da uva e obter vinhos doces licorosos, ou vinhos secos com aroma típico. Além disso, a desidratação permite obter uvas ricas em substâncias voláteis e extrativas o que confere melhor aroma e potencial de guarda aos vinhos (MENCARELLI; TONUTTI, 2013). Considerando que os processos de desidratação em ambiente natural deixam as uvas vulneráveis às condições climáticas e ao ataque de fungos, técnicas de desidratação em ambiente controlado são atualmente muito utilizadas em diferentes regiões vinícolas do mundo (FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2013; SERRATOSA et al., 2008).

A desidratação de uvas para elaboração de vinhos é um processo pré-fermentativo que gera modificações na composição da uva. Estudos mostram que a desidratação afeta a expressão de genes relacionados aos mecanismos de proteção e os que regulam o metabolismo secundário (ZAMBONI et al., 2008) e por isso modifica principalmente a composição fenólica e volátil dos vinhos (REBOREDO-RODRÍGUEZ et al., 2015; MARQUEZ et al., 2012; MENCARELLI et al., 2010; BELLINCONTRO et al., 2004).

Nos últimos anos diversas pesquisas demonstraram os efeitos do processo de desidratação na expressão genética, perfil volátil, composição fenólica e atividade antioxidante de uvas e sua influência nos vinhos (URCAN et al., 2017; RUIZ; MOYANO; ZEA, 2014; PANCERI et al., 2013; BONGHI et al., 2012; MARQUEZ et al., 2012; ZAMBONI et al., 2008; COSTANTINI et al., 2006). Observa-se que as modificações na composição química da uva estão relacionadas com o processo de desidratação utilizado, e com os parâmetros de temperatura, umidade relativa, fluxo de ar, tempo e percentual de perda de massa de água empregados, fatores que podem caracterizar o processo de desidratação como lento ou rápido, bem como a uva parcialmente desidratada ou desidratada (URCAN et al., 2017; OSSOLA et al., 2017; TORCHIO et al., 2016).

A indústria vinícola brasileira tem investido em inovação e passou a desenvolver processos de vinificação para elaboração de produtos com alto valor agregado (CALIARI et al., 2015; PANCERI et al., 2013). Em algumas regiões vitivinícolas brasileiras, as condições climáticas dificultam a maturação das uvas, o que pode resultar em mostos com baixa concentração de açúcares e elevada concentração de substâncias de aroma herbáceo (pimentão verde) (GONZÁLEZ-

BARREIRO et al., 2015; FALCÃO et al., 2007). Neste cenário, o processo de desidratação de uvas em ambiente controlado pode ser uma alternativa para o setor vitivinícola, pois pode ser realizado independente das condições climáticas da região, e pode ser uma opção viável para promover a qualidade das uvas colhidas antes da maturação ideal para produção de vinho.

O processo de desidratação objeto deste estudo foi desenvolvido no ano de 2010, pela Vinícola Panceri (patente de processo nº BRPI0804728). A desidratação está baseada na perda de água da baga para seu exterior devido ao déficit de vapor de pressão gerado pela baixa umidade do ar (35% de umidade relativa) que circula no ambiente onde as uvas estão expostas. A inserção desta tecnologia, no processo de vinificação de uvas *Vitis vinifera*, foi inovadora no Brasil e destinada inicialmente para produção de vinhos licorosos, utilizando variedades brancas e tintas como Sauvignon Blanc, Moscato Giallo, Merlot e Cabernet Sauvignon.

Os primeiros estudos científicos utilizando este processo de desidratação, foram realizados para compreender e otimizar o emprego desta nova tecnologia, principalmente em relação aos efeitos sobre a composição físico-química, fenólica e mineral das uvas e dos vinhos (PANCERI et al., 2015; PANCERI et al., 2013). Os resultados observados anteriormente geraram novas hipóteses que nortearam a pesquisa atual, dentre elas: qual o tempo de envelhecimento em garrafa e como a desidratação em ambiente controlado pode interferir na maturação aromática das uvas e no perfil volátil e sensorial dos vinhos.

Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos do processo de desidratação de uvas em ambiente controlado sobre a composição química de mostos e vinhos, em relação a sua composição fenólica, volátil, perfil sensorial e evolução durante envelhecimento em garrafa.

A presente tese está estruturada na forma de capítulos:

- Capítulo 1: revisão bibliográfica, na qual estão descritos os principais processos de desidratação de uvas utilizados pelo setor vitivinícola, com destaque para os processos em ambiente controlado. A revisão contempla a composição química da uva e suas alterações após o processo de desidratação bem como, o impacto sobre a composição volátil e fenólica dos vinhos, além da evolução fenólica ao longo do armazenamento em garrafa, com ênfase às reações entre antocianinas e demais polifenóis do vinho.

- Capítulo 2: apresenta o fluxo do processo de desidratação utilizado nos experimentos e os efeitos da desidratação em ambiente

controlado, sobre os parâmetros físico-químicos e composição de ácidos orgânicos de mostos e vinhos.

- Capítulo 3: resultados da análise da composição fenólica dos vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot, produzidos com uvas desidratadas em diferentes percentuais. Avaliou-se a evolução da composição fenólica destes vinhos durante o envelhecimento em garrafa, por 22 meses, visando identificar um período de estabilidade fenólica para armazenamento dos mesmos.

- Capítulo 4: descreve o efeito do processo de desidratação de uvas em ambiente controlado, sobre o caráter aromático de vinhos tintos Cabernet Sauvignon e Merlot, produzidos com uvas desidratadas 30% e 40% de seu peso inicial.

- Capítulo 5: avalia o processo de desidratação de uva em ambiente controlado como alternativa para promover a qualidade de uvas Cabernet Sauvignon colhidas em período anterior a maturação aromática.

CAPÍTULO 1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 VITIVINICULTURA EM SANTA CATARINA

A vitivinicultura brasileira é baseada principalmente na produção de variedades de uvas americanas e híbridas para produção de vinhos de mesa, suco de uva e outros derivados. No Brasil, a produção de variedades *Vitis vinifera* está em expansão, com destaque para região sul, sudeste e nordeste do país (PORRO, 2016; PROTAS, 2011). De acordo com a Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina 2015-2016, o estado de Santa Catarina produziu no de 2012, 71 mil toneladas de uva, em 2014 a produção foi de 69,7 mil toneladas e em 2016, devido a uma queda de produção, apenas 37,3 mil toneladas de uvas de mesa e finas foram colhidas.

A produção de uvas no estado de Santa Catarina data de 1864, sendo que as regiões produtoras mais antigas são denominadas de tradicionais: Vale do Rio do Peixe e Vales da Uva Goethe. As regiões novas, caracterizam por cultivarem videiras acima de 900 metros de altitude e compreendem as regiões de Água Doce, Campos Novos e São Joaquim (PORRO, 2016).

O município de Tangará faz parte da região vitivinícola do Vale do Rio do Peixe, com altitudes médias entre 800 e 900 metros (PROTAS, 2011). Por outro lado, em algumas propriedades, os vinhedos são cultivados entre 900 e 1400 metros de altitude, como nas localidades de Leãozinho e Marari onde está a empresa Vinícola Panceri. As variedades de uva de mesa ainda são as mais cultivadas neste município, todavia a produção de uvas finas foi incentivada a partir de 1970, com o programa PROFIT (projeto de fruticultura de clima temperado), sendo que a partir dos anos 2000 houve um aumento na área cultivada com variedades como Cabernet Sauvignon, Merlot Chardonnay e Sauvignon Blanc (PORRO, 2016).

De acordo com Sartor et al. (2017), a localidade de Marari no município de Tangará, é classificada como uma região moderadamente fria, com um acúmulo térmico em torno de 1500 graus dias durante o ciclo fenológico, segundo Índice de Winkler. Nesta região a amplitude térmica média é de 10 °C. Durante o ciclo fenológico (brotação até colheita) de 2011/2012 (safra 2012) a região registrou um volume total de precipitação de 1447 mm, enquanto no ciclo fenológico de 2013/2014 (safra 2014) este volume foi de 1372 mm, volumes acima da média histórica para essa região, que são de 1180 mm (SARTOR et al., 2017).

1.1.1 Variedades estudadas

Dentre as variedades de uvas *Vitis vinifera* cultivadas em Santa Catarina destacam-se as de origem francesa, como Cabernet Sauvignon, Merlot, Chardonnay e Sauvignon Blanc. O cultivo destas variedades justifica-se principalmente devido à demanda do mercado consumidor de vinhos.

1.1.1.1 Cabernet Sauvignon

A variedade Cabernet Sauvignon é originária de Bordeaux (França), sendo provavelmente um híbrido natural das variedades Cabernet Franc e Sauvignon Blanc. É uma das variedades mais disseminadas no mundo, sendo por isso considerada uma variedade internacional. Esta variedade caracteriza-se por apresentar elevada fertilidade e bom vigor, porém média produtividade. Em Santa Catarina as plantas apresentam brotação e maturação tardia, e seu ciclo vegetativo é longo, com aproximadamente 214 dias, da brotação a maturação (PORRO, 2017; BRIGHENTI et al., 2013). Nas regiões de altitude, as baixas temperaturas prolongam o ciclo produtivo da variedade, fazendo com que o período de maturação ocorra entre os meses de março e abril, e coincida com períodos chuvosos, causando perdas de produtividade e qualidade ou ainda forçando uma colheita em período anterior a maturação completa (MUNIZ et al., 2015).

Devido à importância desta variedade para a vitivinicultura brasileira e principalmente para Santa Catarina, diversos estudos foram realizados nos últimos anos com o intuito de caracterizar esta variedade (BURIN et al. 2010; FALCÃO et al., 2008). O perfil aromático dos vinhos Cabernet Sauvignon foi estudado por Falcão et al. (2007; 2008). Os resultados mostraram que os descritores aromáticos são distintos de acordo com a altitude de produção das uvas. Os vinhos oriundos de Cabernet Sauvignon cultivados em altitudes de 960 metros apresentam aroma herbáceo e floral intenso, quando cultivada em locais com mais de 1400 metros de altitude os aromas são principalmente de pimentão, frutas vermelhas, geleia, especiarias, caramelo e café tostado.

1.1.1.2 Merlot

A Merlot é uma variedade originária de Gironde (França), cultivada mundialmente para produção de vinhos de médio corpo, elegantes e com aromas frutados e herbáceos (PORRO, 2017). Essa

variedade apresenta média fertilidade e de alto vigor em Santa Catarina. Quando cultivada em regiões com 950 metros altitude, seu ciclo vegetativo é considerado médio, sendo necessários aproximadamente 160 dias desde o início da brotação até a colheita da uva (MUNIZ et al., 2015).

Em Santa Catarina estudos com vinhos da variedade Merlot caracterizaram o perfil de proantocianidinas e a atividade antioxidante. Os resultados indicam que a variedade Merlot apresenta altas concentrações de catequina, bem como da soma de monômeros e dímeros de flavan-3-óis, sendo o reflexo desta composição a capacidade antioxidante dos vinhos desta variedade (GRIS et al., 2011a). A variedade Merlot apresenta-se flexível em relação aos processos de vinificação, sendo utilizada tanto para produção de vinhos jovens, a partir de maceração carbônica, até vinhos de guarda, com fermentações prolongadas. A desidratação de uva Merlot sob condições controladas foi estudada por Marquez et al. (2012) que avaliaram a composição fenólica e a cor dos vinhos, e os resultados apontaram que há um escurecimento na cor dos mostos após a desidratação, bem como aumento na concentração de antocianinas e taninos.

1.1.2 Maturação da uva

Dentre as etapas do ciclo fenológico da videira, o período de maturação recebe destaque, devido principalmente, as inúmeras alterações físico-químicas que ocorrem nas bagas e às tornam aptas para consumo e processamento. A maturação da uva é um processo contínuo e complexo que modifica a composição dos diferentes tecidos do fruto (polpa, casca e sementes) e por isso, é monitorada para que a uva seja colhida com parâmetros adequados ao método de vinificação que será utilizado (GONZÁLEZ-BARREIRO et al., 2015; CONDE et al., 2007).

Tradicionalmente a maturação da uva pode ser classificada como tecnológica, fenólica e aromática. A maturação tecnológica corresponde ao período de maior concentração de açúcares e de menor acidez na polpa. A maturação fenólica da uva é alcançada quando se observa a maior concentração de antocianinas na película (variedades tintas) e baixa contribuição dos taninos da semente em relação aos taninos totais. A maturação aromática, por sua vez, é observada quando ocorre redução dos aromas vegetais e os aromas frutados se destacam (MOIGNE; SYMONEAUX; JOURJON, 2008; CONDE et al., 2007). Apesar da maturação tecnológica ser a mais utilizada para definição da data de colheita, é importante monitorar a maturação fenólica e aromática, pois

a composição e acúmulo de metabólitos secundários também é dependente da variedade e das características edafoclimáticas do local de cultivo (BIDON et al., 2013; CONDE et al., 2007).

Em Santa Catarina o cultivo da videira em regiões de altitude apresenta características distintas em relação a outras regiões do Brasil. Dentre elas, o clima moderadamente frio ou frio, prolonga o ciclo da videira, sendo que a maturação da uva ocorre com temperaturas médias mínimas de aproximadamente 15 °C e médias máximas em torno de 25 °C, proporcionando uma elevada oscilação térmica (aproximadamente 10 °C) (SARTOR et al., 2017; MUNIZ et al., 2015). Essas características climáticas provocam principalmente um maior acúmulo de compostos fenólicos nas bagas, todavia a degradação do ácido málico é limitada, sedo que os vinhos produzidos nessa região apresentam elevada acidez (80 a 130 meq L⁻¹) (MUNIZ et al., 2015).

Alguns estudos evidenciaram uma relação direta entre a concentração de ácido málico em uvas e a presença de compostos voláteis como 2-isobuti-3-metoxipirazina, por isso, as condições climáticas durante o período de maturação são essencialmente importantes para variedades como Cabernet Sauvignon, as quais expressam caráter aromático frutado ou herbáceo conforme clima do local de produção (BIDON et al., 2013, ROBINSON et al. 2011; GREEN et al., 2011).

1.2 DESIDRATAÇÃO DE UVAS

A desidratação surgiu da necessidade de prolongar o período de armazenamento de produtos, principalmente produtos vegetais, devido à sazonalidade, rendimento e distribuição dos mesmos para a população (JAIRAJ; SINGH; SRIKANT, 2009). Trata-se de um processo complexo que envolve a migração da água do interior do produto a ser secado para a superfície e posterior evaporação, portanto é um fenômeno de transferência de calor e de massa (BARMWAL; TIWARI, 2008). A perda de água começa quando a saturação de vapor dentro da célula vegetal difere do vapor de água do seu exterior, diferença conhecida como déficit de pressão de vapor (COSTANTINI et al., 2006).

No caso das uvas para vinificação, o processo de desidratação é muitas vezes forçado, com o intuito de completar a maturação da uva, quando as condições climáticas da safra foram desfavoráveis ou, então é realizado com o objetivo de aumentar a concentração de açúcar na baga, a fim de obter vinhos doces de sobremesa ou vinhos secos com aroma

diferenciado. Além disso, a desidratação permite obter uvas mais ricas em glicerina e substâncias voláteis e extrativas, o que confere diferentes aromas aos vinhos (MENCARELLI; TONUTTI, 2013; COSTANTINI et al., 2006). Por isso, no setor enológico, o processo de desidratação de uvas é considerado uma alternativa para diversificação dos produtos vinícolas (TORCHIO et al., 2016).

Os processos de desidratação de uvas com fins enológicos, podem ser classificados em dois grupos: processos de desidratação na planta (*on-vine*) e processos de desidratação após a colheita (*off-vine*). Dentre as técnicas de desidratação realizadas na planta, destaca-se a desidratação pelo fungo *Botrytis cinerea* e colheita tardia em climas quentes ou frios. No caso dos processos de desidratação após a colheita, estes podem ser realizados em ambiente natural ou controlado (FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2013).

A desidratação de uvas na planta realizada pelo fungo *Botrytis cinerea* ocorre somente em algumas regiões vinícolas, onde as condições climáticas de umidade e insolação possibilitam o desenvolvimento deste fungo. Nestes casos, a presença do fungo *Botrytis cinerea* induz a decomposição da casca da uva, resultando em uma maceração enzimática que provoca a evaporação da água do interior da baga e a concentração das demais substâncias (SARRAZIN; DUBOURDIEU; DARRIET, 2007; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a). Esse processo também é conhecido como podridão nobre e origina o vinho Sauternes, do sul da França, o Tokaj (Tokay) da Hungria, os vinhos Auslee, Beerenauslese e Trockenbeerenauslese, produzidos na Alemanha e o Ausbruch produzido na Austrália. Os vinhos produzidos a partir de uvas desidratadas por este fungo apresentam alta concentração de açúcar, ácidos, glicerol, elementos minerais e um aroma característico (CARBAJAL-IDA et al., 2016; FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2013; SARRAZIN; DUBOURDIEU; DARRIET, 2007).

A desidratação de uvas na planta por colheita tardia, consiste em deixar as uvas na videira pelo maior tempo possível e as bagas perdem progressivamente a água, e desta forma desidratam. Alguns exemplos de vinhos produzidos por este método são: Alsacia, Picolit, Pacherencdu-Vic-Bilh, Jurançon, Priorat, Fondillón, Fiano, Malvasia de La Palma e Lanzarote (FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2013). Outra forma de desidratação de uvas na planta é realizada em regiões de temperaturas frias (Canadá, Alemanha). Neste caso, as uvas permanecem na videira até o ponto de

congelamento, em virtude das nevascas. Assim, a água congelada é separada no momento da prensagem da uva, produzindo mostos ricos em açúcares e substâncias aromáticas (FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2013; NURGEL; PICKERING; INGLIS, 2004). Durante o processo de desidratação de uvas na planta, os fenômenos bioquímicos da maturação acontecem normalmente, como por exemplo, o afinamento da casca, devido à degeneração da parede celular, modificando as propriedades mecânicas da baga e composição fenólica (ZOCCATELLI et al., 2013; ROLLE et al., 2012).

A desidratação de uvas ao sol é o processo mais antigo de desidratação após a colheita (*off-vine*) e muito utilizado nas regiões do Mediterrâneo. O emprego desta técnica é comum, pois trata-se de um método natural e fácil, deixando as uvas diretamente expostas ao sol (Pedro Ximénes da Espanha) ou em ambientes cobertos (Vin Santo, Passito da Itália e Vin de Paille da França) (FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2013). Este método de desidratação é utilizado principalmente para variedades de uvas brancas e origina mostos com elevado teor de açúcar, com aroma intenso de uva passa e de cor marrom escuro com composição fenólica distinta e elevada atividade antioxidante (SERRATOSA et al., 2008; MORENO; PEINADO; PEINADO, 2007). O processo de desidratação de uvas após a colheita, expondo as uvas ao sol, também é utilizado em variedades tintas resultando em produtos com elevados teores de polifenóis e potencial de guarda (MARQUEZ; SERRATOSA; MERIDA, 2014; BARBANTI et al., 2008).

As técnicas de desidratação que utilizam ambiente natural, dependem das condições climáticas, e as uvas ficam vulneráveis ao desenvolvimento de diversos fungos como *Botrytis cinerea*, *Aspergillus* spp. e *Fusarium* spp. produtores de micotoxinas, como a ocratoxina A, produzida pelo *Aspergillus carbonarium* (BOTONDI et al., 2015; CORVARELLI et al., 2012). Em vista disso, essas técnicas tradicionais de desidratação são adaptadas à ambientes controlados, em escalas industriais, as quais são mais rápidas, proporcionando a desidratação de forma homogênea e segura. Estudos demonstram, que a aplicação de sanitizantes nas uvas, como o ozônio (O₃), são alternativas para reduzir o desenvolvimento dos fungos durante o processo de desidratação em ambiente controlado (BOTONDI et al., 2015).

Nos processos de desidratação em ambiente controlado a temperatura, a umidade relativa e o fluxo de ar são os principais parâmetros monitorados (FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-

GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2013). Nos últimos anos, diversos estudos demonstraram que a utilização da desidratação da uva, após a colheita em ambiente controlado, promove redução de custos e ganhos na qualidade dos mostos (BARBANTI et al., 2008; MORENO et al., 2008; CONSTANTINI et al., 2006; BELLINCONTRO et al., 2004). Neste processo, fatores como condições do ar (fluxo, temperatura, umidade relativa) e características da uva (variedade, razão entre área de superfície e volume, espessura da casca, quantidade de cera que envolve a casca e grau de maturação) influenciam o resultado final do produto (ZOCCATELLI et al., 2013; BARBANTI et al., 2008).

A temperatura utilizada durante o processo de desidratação em ambiente controlado, afeta a taxa de evaporação da água e o metabolismo secundário das uvas, bem como influencia diretamente a degradação do ácido málico (RIBÉRAU-GAYON et al., 2006a). O uso de temperaturas baixas durante a desidratação, como 10 °C, prolonga o processo e minimiza a oxidação de substâncias voláteis. Por outro lado, baixa umidade relativa, associada com o fluxo de ar durante o processo de desidratação, acelera a perda de água (CIRILLI et al., 2012; MENCARELLI et al., 2010; BARBANTI et al., 2008; BELLINCONTRO et al., 2004).

As mudanças na composição físico-química de uvas submetidas à desidratação, em ambiente controlado, devem-se às alterações no metabolismo primário e secundário da uva, que além de modificar a composição e atividade enzimática, alteram a estrutura dos polímeros da parede celular da baga (ZOCCATELLI, et al., 2013; CIRILLI et al., 2012; BONGHI et al., 2012). As modificações na estrutura da parede celular da baga da uva facilitam a extração de substâncias bioativas durante a elaboração dos vinhos, por isso, vinhos produzidos com uvas desidratadas geralmente apresentam maior teor de fenólicos que vinhos elaborados com uvas frescas (PANCERI et al., 2015; MARQUEZ et al., 2012; MENCARELLI et al., 2010). O processo de desidratação de uvas em ambiente controlado também tem efeito sobre a composição volátil (RUIZ; MOYANO; ZEA, 2014; MORENO et al. 2008), carotenoides (DE SANCTIS et al., 2012) e minerais (PANCERI et al., 2013) dos mostos.

1.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA UVA E DO VINHO

A uva e o vinho são constituídos por diversas substâncias químicas, com destaque para os açúcares, etanol, ácidos orgânicos, polifenóis, substâncias nitrogenadas e voláteis. O perfil de substâncias

secundárias, principalmente polifenóis e voláteis, influencia diretamente as características sensoriais dos vinhos e por isso, essas substâncias são amplamente utilizadas para diferenciar a região geográfica de origem destes produtos (GREEN et al., 2011; JACKSON, 2008; RIBÉRAU-GAYON et al., 2006b). Outras substâncias como os ácidos orgânicos, participam de reações físico-químicas e bioquímicas, desde a maturação da uva até a estabilidade dos vinhos, influenciando o equilíbrio gustativo e aromático dos vinhos.

Fatores como espécie, variedade de uva, estágio de maturação, condições edafoclimáticas da região de produção e processos pré-fermentativos, influenciam qualitativamente e quantitativamente a composição química final dos mostos e vinhos, sendo objeto de estudo de várias pesquisas (BURIN et al., 2015; CALIARI et al., 2015; BURIN et al., 2014; PANCERI et al., 2013; JACKSON, 2008; RIBÉRAU-GAYON et al., 2006b).

1.3.1 Açúcares

Os açúcares (carboidratos) são produzidos durante a fotossíntese e sua estrutura apresenta diversos grupos hidroxila ligados a um grupo aldeído ou um grupo cetona. Os principais açúcares encontrados nas uvas são os monoglicosídeos glicose e frutose, além de pequenas concentrações de açúcares não fermentescíveis como arabinose, ramnose e xilose, bem como polissacarídeos como a pectina (RIBÉRAU-GAYON et al., 2006b). O teor de açúcares da uva é determinado indiretamente como sólidos solúveis totais (SST), expresso geralmente em °Brix, e pode ser influenciado por diversos fatores como espécie e variedade da uva, local de produção, estágio de maturação e sanidade da uva (JACKSON, 2008). Além disso, técnicas pré-fermentativas, como a desidratação das uvas, alteram a concentração de açúcares do mosto devido ao efeito de concentração causado pela remoção de água da baga (PANCERI et al., 2013; MENCARELLI et al., 2010).

Durante a fermentação alcoólica os açúcares, glicose e frutose, são metabolizados pelas leveduras originando etanol, gás carbônico e diversos outros subprodutos (álcoois superiores, ésteres de ácidos graxos e acetaldeído) (JACKSON, 2008). Ao final da fermentação alcoólica os vinhos secos apresentam pequenas quantidades de açúcares residuais ($< 4,0 \text{ g L}^{-1}$), provenientes dos açúcares não fermentescíveis e resíduos de glicose e frutose não utilizados pelas leveduras. Existem vinhos com elevado teor de açúcar residual ($> 20 \text{ g L}^{-1}$), os quais são classificados

como doces ou suaves (BRASIL, 2014; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

Diversos vinhos doces são produzidos a partir de uvas desidratadas, como Ice wine, Passito, Sauternes, Tokaj, Pedro Ximénez, entre outros (FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2013). Os vinhos doces apresentam características sensoriais típicas, pois o teor de açúcar destes vinhos influencia os atributos de paladar como viscosidade, corpo e doçura, além de aumentar a volatilidade das substâncias aromáticas (JACKSON, 2008).

Os açúcares podem participar de reações bioquímicas, envolvendo a ação de enzimas como pectinases e celulases, originando diferentes frações de carboidratos. A adição de enzimas durante a vinificação é uma prática comum que visa melhorar o rendimento do mosto e a extração de substâncias voláteis. Além disso, os açúcares como a glicose, são precursores da biossíntese de ácidos orgânicos como ácido cítrico, málico e succínico (JACKSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

Durante a fermentação e envelhecimento, os açúcares também participam de reações bioquímicas, como por exemplo reações com ácidos e bases, reação de Maillard, reações de oxidação e de redução (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). Durante o armazenamento e envelhecimento dos vinhos as transformações estruturais dos açúcares e suas reações com outras moléculas originam pigmentos marrons que modificam a coloração dos vinhos, com destaque a reação de Maillard envolvendo açúcares redutores (glicose e frutose) e substâncias nitrogenadas (aminoácidos e proteínas) do vinho (JACKSON, 2008). A ocorrência de reação de Maillard já foi evidenciada por Ruiz, Moyano e Zea (2014) e Marquez et al. (2012) em uvas desidratadas em ambiente controlado.

1.3.2 Etanol

O etanol é o álcool presente em maior quantidade nos vinhos, sendo produzido principalmente durante a fermentação alcoólica dos açúcares presentes na uva. Entretanto, pequenas quantidades de etanol também podem ser formadas nas células dos frutos, principalmente sob condições anaeróbicas (desidratação de uvas, maceração carbônica) (JACKSON, 2008). A concentração de etanol nos vinhos é expressa em termos de teor alcoólico ou porcentagem de álcool por volume. O teor de etanol no vinho é proporcional ao teor de açúcares da uva, por isso é

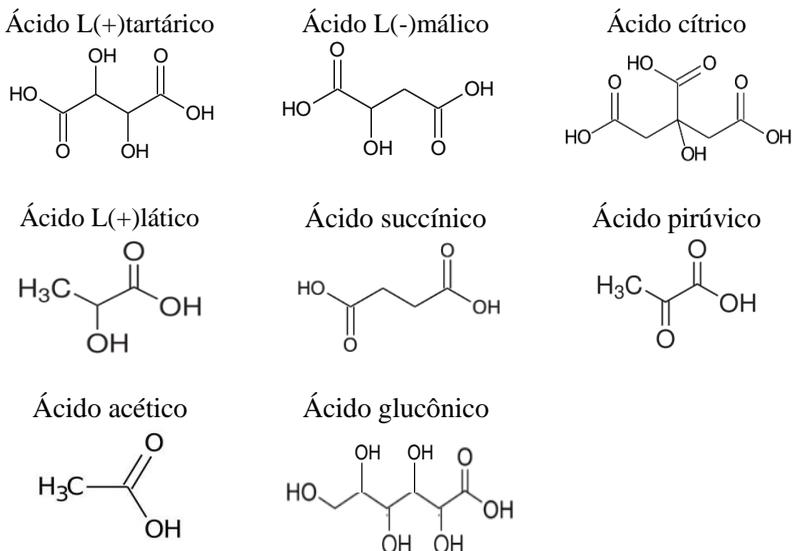
fortemente influenciado pelas condições climáticas da safra e grau de maturação das uvas (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b). A concentração de etanol em vinhos tintos pode variar de 8 a 14% em volume, sendo que processos pré-fermentativos e técnicas de vinificação podem aumentar esse teor. A desidratação das uvas antes da vinificação possibilita a produção de vinhos com teor alcoólico acima de 14% em volume, devido a concentração de açúcares e aumento no teor de sólidos solúveis totais da uva (PANCERI et al., 2013). Conforme a legislação brasileira de padrões de identidade e qualidade dos vinhos, vinhos com teor alcoólico acima de 14% em volume são classificados como licorosos (BRASIL, 2004).

A concentração de etanol afeta as propriedades físico-químicas e sensoriais do vinho, principalmente com efeitos na sensação de calor, e diminuição da adstringência dos taninos. Além disso, o etanol influencia no corpo, na viscosidade, no sabor, na acidez, no aroma e na estabilidade microbiológica dos vinhos (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009; JACKSON, 2008). Em relação às propriedades físico-químicas, o etanol atua como solvente, o que permite melhor extração das substâncias da uva, principalmente substâncias fenólicas e auxilia na dissolução das moléculas voláteis produzidas durante a fermentação, o que reduz a perda destes aromas pela volatilização com o gás carbônico (JACKSON, 2008).

Além do etanol, outros álcoois podem ser encontrados nos vinhos, como o álcool metílico (metanol), formado durante a fermentação alcoólica, resultante da hidrólise enzimática dos grupos hidroxila das pectinas. Pequenas concentrações de glicerol (propano 1,2,3-triol) também são produzidas durante a fermentação, aumentando a viscosidade dos vinhos (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

1.3.3 Ácidos orgânicos

Os principais ácidos orgânicos do vinho são oriundos das uvas (ácidos tartárico, málico e cítrico) e dos processos de fermentação alcoólica e malolática (ácidos láctico, succínico, pirúvico e acético). Além destes, o vinho pode conter concentrações de ácido glucônico, quando produzidos com uvas infectadas pelo fungo *Botrytis cinerea* (JACKSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a). Na Figura 1 estão apresentadas as estruturas dos principais ácidos orgânicos da uva e do vinho.

Figura 1. Principais ácidos orgânicos da uva e do vinho.

Fonte: Adaptação de Jackson, 2008.

Os ácidos orgânicos desempenham papel importante na composição dos mostos e vinhos pois contribuem para o pH, acidez total e volátil, além de auxiliarem na manutenção da cor, sabor e intensidade aromática. O equilíbrio da acidez é uma característica essencial dos vinhos, pois acidez elevada realça a percepção de sabor ácido e adstringência, enquanto que a baixa acidez reduz a harmonia do vinho. Além disso, os ácidos orgânicos estão envolvidos na estabilidade microbiológica e físico-química dos vinhos (JACKSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

O ácido tartárico é o ácido orgânico mais abundante da uva e do vinho, característico da família Vitaceae, pouco encontrado em outros vegetais. É sintetizado a partir da glicose por intermédio dos ácidos galacturônico, glucorônico e ascórbico, sendo o isômero L(+) o mais encontrado nas uvas (BOULTON et al., 2002). Caracteriza-se por ser um ácido forte conferindo ao vinho pH entre 2,8 e 4,0. Na uva o ácido tartárico pode ser convertido parcialmente em ácido glucônico e outros ácidos pela ação do fungo *Botrytis cinerea*. No vinho, poucas bactérias conseguem metabolizá-lo, por isso auxilia na estabilidade microbiológica deste derivado da uva. A concentração de ácido tartárico

nos vinhos pode variar conforme a origem da uva, além disso é influenciada pela concentração de íons de potássio e cálcio, os quais participam de reações com o ácido tartárico podendo formar sais que precipitam. A precipitação dos sais bitartarato de potássio e tartarato de cálcio diminuem a concentração de ácido tartárico nos vinhos (JACKSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b; BOULTON et al., 2002).

O ácido málico é sintetizado a partir da glicose pela via do ácido pirúvico e o isômero que se encontra naturalmente nas uvas é o L(-). É considerado um ácido fraco pouco resistente à respiração oxidativa (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b). Durante a maturação os teores de ácido málico diminuem, pois, as reações de degradação são superiores as de síntese. A quantidade de ácido málico varia consideravelmente conforme a variedade e a taxa respiratória da uva, devido a temperatura durante a maturação, podendo estar ausente em mostos de uvas sobremaduras de regiões quentes (BOULTON et al., 2002). Durante a fermentação malolática o ácido málico é transformado em ácido láctico diminuindo sua concentração nos vinhos (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

Os ácidos succínico, acético e láctico são oriundos dos processos fermentativos do vinho. A formação de ácido succínico ocorre durante a fermentação alcoólica e, é influenciada pela concentração de ácido málico, aminoácidos e levedura utilizada. O ácido succínico contribuiu para o sabor e aroma dos vinhos durante o envelhecimento, mesmo estando presente em pequenas concentrações (BOULTON et al., 2002). O ácido láctico é formado durante a fermentação malolática, a qual é realizada por bactérias lácticas do gênero *Leuconostoc*, *Oenococcus*, *Lactobacillus* ou *Pediococcus*, as quais transformam o ácido málico (dicarboxílico) em ácido láctico (monocarboxílico). O ácido láctico contribui para a complexidade de aromas e sabores do vinho e confere estabilidade microbiológica (JACKSON, 2008). Durante os processos fermentativos ocorre a formação de ácido acético, principal constituinte da acidez volátil dos vinhos, sendo considerado um indicador de sanidade para uvas e vinhos (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a; ZOTOU; LOUKOU; KARAVA, 2004).

A concentração de ácidos orgânicos em uvas e vinhos produzidos a partir de uvas desidratadas já foi investigada por diversos estudos e as mudanças no perfil e na concentração dos ácidos orgânicos está relacionada com o tipo e tempo de desidratação, desenvolvimento de microrganismos e troca do metabolismo da baga de aeróbio para anaeróbio durante o processo (OSSOLA et al., 2017; PANCERI et al.,

2013; CHKAIBAN et al., 2007; BELLINCONTRO et al., 2002). Ossola et al. (2017) observaram que a desidratação de uvas Moscato Nero d'Acqui em ambiente controlado aumentou as concentrações de ácido málico, cítrico e glucônico nas bagas, e reduziu a concentração de ácido tartárico. Panceri et al. (2015) analisaram os teores de ácidos orgânicos em vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot produzidos com uvas desidratadas em ambiente controlado e também observaram concentração no teor de ácido málico, láctico e succínico dos vinhos, enquanto ácido tartárico apresentou menor concentração.

1.3.4 Composição nitrogenada

A concentração total de nitrogênio presente na uva e nos mostos é constituída por nitrogênio inorgânico, na forma de cátion amônio (NH_4^+) e por nitrogênio orgânico, na forma de aminoácidos, peptídeos, proteínas e aminas biogênicas (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). Destes, o íon amônio e os aminoácidos constituem os principais componentes da fração nitrogenada dos mostos, além disso, são as substâncias preferencialmente assimiladas pelas leveduras durante a fermentação dos vinhos. A composição nitrogenada da uva e do vinho depende de vários fatores, como a variedade e grau de maturação da uva, porta enxerto, tipo de solo, fertilização nitrogenada, estado sanitário da planta e a espécie de levedura utilizada na fermentação (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). Além disso, etapas pré-fermentativas como clarificação dos mostos, também influenciam a concentração das substâncias nitrogenadas (BURIN et al., 2015).

Estudos demonstram que a concentração de nitrogênio presente no mosto influencia diretamente a composição e concentração de substâncias voláteis no vinho, consequentemente interferindo nas propriedades sensoriais do produto final (BURIN et al., 2015; GARDECERDÁN; ANCÍN-AZPILICUETA, 2008; HERNÁNDEZ-ORTE; IBARZ; CACHO; FERREIRA, 2005). Isso porque, os aminoácidos podem ser metabolizados em ácidos orgânicos, álcoois superiores, aldeídos, fenóis e lactonas (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

O nitrogênio amônio (NH_4^+) representa até 80% do nitrogênio total das uvas e é oriundo dos nitratos extraídos do solo pelas raízes da videira. Durante o ciclo vegetativo, o nitrogênio amoniacal é predominante até a troca de cor das bagas (*veraison* - 50% das bagas trocam de cor) e com o avanço da maturação sua concentração diminui, pois é convertido em aminoácidos, peptídeos e proteínas (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). O amônio é a primeira fonte nitrogenada

utilizada pelas leveduras, no início do processo de fermentação alcoólica onde é rapidamente consumido (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). No início do processo de vinificação, uma prática enológica comum é a adição de fosfato diamônio nos mostos, com objetivo de promover o crescimento das leveduras e evitar fermentações lentas ou interrupções (GARDE-CERDÁN; ANCÍN-AZPILICUETA, 2008). Todavia, a utilização de doses elevadas de nitrogênio inorgânico nos mostos diminui a complexidade aromática dos vinhos elaborados (VILANOVA et al., 2012; GARDE-CERDÁN; ANCÍN-AZPILICUETA, 2008).

Os aminoácidos constituem a fração de nitrogênio amino dos mostos e vinhos. São importantes fontes de nutrientes para leveduras e bactérias durante os processos de fermentação alcoólica e malolática, além de participarem da biossíntese de diferentes classes de substâncias voláteis dos vinhos. Os principais aminoácidos encontrados em mostos e vinhos são: alanina, arginina, ácido aspártico, asparagina, ácido glutâmico, citrulina, cisteína, lisina, ornitina, prolina, serina, triptofano, glicina, glutamina, histidina, isoleucina, leucina, metionina, fenilalanina, treonina e valina (RIBEREAU-GAYON et al., 2006a).

O perfil e concentração de aminoácidos nos mostos e vinhos é fortemente influenciado pelo genótipo, o qual difere conforme a variedade de uva e o estágio de maturação. O teor de aminoácidos na uva aumenta conforme o avanço da maturação, pois o nitrogênio amoniacal é convertido em aminoácidos livres. Os mostos apresentam concentrações de aminoácidos entre 100 e 4000 mg L⁻¹ enquanto os vinhos podem conter teores entre 3 e 3000 mg L⁻¹ (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009; RIBEREAU-GAYON et al., 2006a), sendo que os tratamentos aplicados nos vinhedos (RODRIGUES, 2013) e os processos pré-fermentativos (BURIN et al., 2015) influenciam essas concentrações.

Durante a fermentação alcoólica, todos os aminoácidos do mosto podem ser metabolizados pelas leveduras, com exceção da prolina. De acordo com a literatura, a fonte de nitrogênio utilizada pelas leveduras durante o processo fermentativo, influencia diretamente nas características voláteis dos vinhos elaborados, por exemplo, baixas concentrações de nitrogênio inorgânico no mosto podem promover um aumento no teor de álcoois superiores do vinho, pois as leveduras são forçadas a utilizar os aminoácidos do mosto como fonte de nitrogênio para seu metabolismo (VILANOVA et al., 2012; GARDE-CERDÁN; ANCÍN-AZPILICUETA, 2008). Todavia, a utilização dos aminoácidos pelas leveduras depende das condições de temperatura, oxigênio e açúcar do mosto. Mostos com teores elevados de açúcares necessitam de

menor concentração de aminoácidos para uma cinética de fermentação adequada (BELL; HENSCHKE, 2005).

Os aminoácidos encontrados nos vinhos podem ser oriundos da uva e dos processos de elaboração. Os aminoácidos provenientes da uva fermentação são parcial ou totalmente metabolizados pelas leveduras durante a fermentação alcoólica. Aminoácidos também podem ser excretados pelas leveduras no final da fermentação ou durante a autólise (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). A fermentação malolática também pode influenciar a concentração de aminoácidos nos vinhos, uma vez que alguns aminoácidos são consumidos (principalmente arginina) e outros são formados (como ácido glutâmico, leucina e triptofano) pelas bactérias lácticas (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009; RIBEREAU-GAYON et al., 2006a). Os aminoácidos remanescentes podem influenciar o aroma dos vinhos durante o armazenamento, participando de reações de Maillard, originando voláteis heterocíclicos. A ocorrência da reação de Maillard já foi evidenciada por Ruiz, Moyano e Zea (2014), em estudo com uvas desidratadas em ambiente controlado e por Burin et al. (2013), em vinhos brancos e tintos tranquilos de diferentes regiões da França.

Peptídeos, proteínas e aminas biogênicas também estão presentes em uvas e vinhos, porém em baixas concentrações. Os peptídeos presentes nos mostos e vinhos apresentam no máximo quatro aminoácidos em sua estrutura, possuem propriedades tensoativas e bioativas, além de servirem como fonte de nutrientes para as leveduras durante a fermentação (RIBEREAU-GAYON et al., 2006a). A glutatona é um dos peptídeos mais estudados dos mostos e vinhos, principalmente de variedades de uvas brancas, pois exerce importante função frente a reações de oxidação do mosto. É um tripeptídeo formado pelos aminoácidos: ácido glutâmico, cisteína e glicina. Possui ação antioxidante devido a capacidade do resíduo de cisteína reagir parcialmente com as orto-quinonas, impedindo as reações de oxidação do fenol (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009; RIBEREAU-GAYON et al., 2006a).

As proteínas presentes no vinho são provenientes da uva e sua concentração pode variar conforme variedade de uva e fatores como estresse, ação de patógenos e déficit hídrico podem contribuir para aumento do teor de proteínas da uva. As proteínas são extraídas para o vinho durante os processos de desengace, esmagamento e prensagem (JACSON, 2008), por isso colheita mecânica e longos períodos de transporte e maceração podem aumentar o teor de proteínas no mosto (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). Processos pré-fermentativos

como a desidratação de uvas também podem interferir na concentração de proteínas do mosto. Conforme observado por Constantini et al. (2006) a concentração de proteína total aumentou aproximadamente quatro vezes em uvas Malvasia desidratadas em ambiente controlado em relação a uvas sem desidratação. As proteínas são as principais responsáveis pela instabilidade dos vinhos, pois causam turvações e dificultam os processos de clarificação. Por outro lado, exercem papel importante na estabilidade da efervescência dos espumantes (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009; RIBEREAU-GAYON et al., 2006a).

Aminas biogênicas podem estar presentes em mostos e vinhos e são oriundas da uva ou são produzidas durante os processos de fermentação, estocagem e envelhecimento. A concentração de aminas biogênicas nas uvas é influenciada pelo estágio de maturação, condições edafoclimáticas da região e da safra de produção (DEL PRETE et al., 2009). Nos vinhos, o período de maceração, a concentração de aminoácidos na fase inicial e final da fermentação, bem como o período de contato com a levedura, podem favorecer a ocorrência de aminas biogênicas. No entanto, a maioria das aminas biogênicas são originadas durante a fermentação malolática (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009; JACSON, 2008). Alguns estudos sugerem ainda que a presença de aminas biogênicas nos vinhos pode estar associada as condições higiênico-sanitárias dos processos de elaboração, bem como com a qualidade da uva (DEL PRETE et al., 2009). As principais aminas biogênicas presentes em mostos e vinhos são histamina, tiramina, triptamina, espermidina, cadaverina e putrescina (RIBEREAU-GAYON et al., 2006a).

1.3.5 Composição volátil

A composição volátil dos vinhos é de fundamental importância para sua identidade, tipicidade e qualidade. É formada por um grande número de moléculas voláteis, encontrados em diferentes concentrações (ng L^{-1} a mg L^{-1}), tais como terpenos, metoxipirazinias, norisoprenóides, ésteres, álcoois superiores, ácidos graxos, substâncias sulfuradas, lactonas, cetonas, aldeídos, entre outros (Figura 2). De acordo com suas origens, as substâncias voláteis presentes no vinho podem ser classificadas como: a) aromas primários, que são provenientes da uva e permanecem após a vinificação; b) aromas secundários, aqueles formados durante as etapas pré-fermentativas e processos de fermentação alcoólica e malolática; c) terciários, que são formados

durante o armazenamento e envelhecimento do vinho, seja em barricas de carvalho ou em garrafa (JACKSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a; CLARKE; BAKKER, 2004).

Figura 2. Principais substâncias voláteis presentes na uva e no vinho.

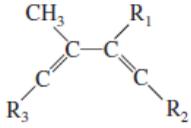
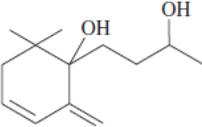
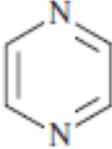
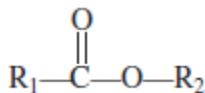
Classe	Estrutura química geral	Principais substâncias na uva e no vinho
Terpenos		Linalol α-terpineol Geraniol Citronelol Nerol
C13- Norisoprenoides		β-ionona β-damascenona β-damascona β-ionol 1,1,6-trimetil-1,2-diidronaftaleno (TDN) Actinidol
Metoxipirazinas		3-isobutil-2-metoxipirazina (IBMP) 3-isopropil-2-metoxipirazina (IPMP) 3-sec-butil-2-metoxipirazina (SBMP) 3-etil-2-metoxipirazina (ETMP)
Álcoois superiores	R—OH	Álcool amílico Álcool isoamílico Isobutanol Álcool feniletílico

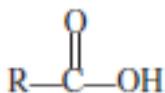
Figura 2 - continuação

Ésteres



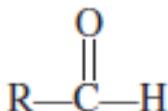
Antranilato de metila
 Acetate de etila
 Acetato de isoamila
 Hexanoato de etila
 Acetato de hexila
 Octanoato de etila
 Acetato de feniletila
 Butanoato de etila
 Vanialto de etiala

Ácidos gráxos



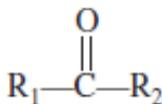
Ácido propiônico,
 Ácido butírico,
 Ácido hexanoico,
 Ácido heptanoico,
 Ácido octanoico,
 Ácido nonanoico
 Ácido decanoico

Aldeídos

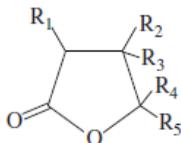


Hexanal
cis-3-hexenal
trans-2-hexenal
 Etanal
 2-furfural
 5-metilfurfural
 Benzaldeído
 Acetoína
 Diacetil

Cetonas



Lactonas



γ -butirolactona
 γ -nonalactona
 sotolon

Substâncias sulfuradas



3-metiltio-1-propanol
 4-mercapto-4-metil-2-pentanol
 3-mercapto-3-metil-1-butanol

Fonte: Adaptado de Jackson, 2008.

A complexidade dos aromas do vinho está relacionada ao grande número de substâncias voláteis encontradas, e fatores como variedade de

uva, características do solo, clima, altitude do vinhedo, estágio de maturação da uva, fenômenos bioquímicos (oxidação e hidrólise, que ocorrem durante os processos pré-fermentativos), metabolismo dos microrganismos utilizados no processo de fermentação alcoólica e malolática bem como, das reações químicas e enzimáticas que ocorrem durante armazenamento e envelhecimento dos vinhos (MORENO et al., 2008; FALCÃO et al., 2007; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

Devido a importância das substâncias voláteis para a qualidade dos vinhos, atualmente o parâmetro de maturação aromática pode ser empregado para definição da data de colheita das uvas. A maturação aromática é observada quando ocorre redução dos aromas vegetais e os aromas frutados se destacam (MOIGNE; SYMONEAUX; JOURJON, 2008; CONDE et al., 2007). Todavia a maturação aromática é um processo fisiológico complexo e dependente das condições edafoclimáticas da região de produção e por isso, conforme a safra, as uvas são colhidas antes da completa maturação aromática (BIDON et al., 2013).

Estudos demonstram que o processo pré-fermentativo de desidratação de uvas, proporciona além do aumento da concentração de açúcares e da composição fenólicas, a modificação do perfil volátil, seja no sentido de concentração, produção de novas moléculas ou na diminuição de determinadas classes aromáticas (MORENO et al., 2008; BELLINCONTRO et al., 2004). De acordo com Bellincotro et al. (2004) a concentração de moléculas voláteis C6 (hexanal, hexanol, etc) é menor em mostos de uvas, brancas e tintas que passaram por desidratação em relação ao mosto de uvas frescas. Além disso, os mostos de uvas desidratadas apresentaram maior concentração de álcoois superiores quando comparados a mostos de uvas frescas.

A contribuição de cada substância volátil para o aroma do vinho não depende somente de sua concentração, pois determinadas moléculas, mesmo presentes em concentrações traço, podem influenciar significativamente o aroma final dos vinhos. Por isso, a contribuição de cada substância volátil para o aroma dos vinhos depende de sua concentração e de seu o limiar de percepção olfativa (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a; CLARKE; BAKKER, 2004). Muitos estudos utilizam o cálculo da razão entre a concentração da substância volátil e seu limiar de percepção olfativa para determinar o valor de atividade do odor (OAV) e identificar as substâncias voláteis que realmente influenciam o aroma final dos vinhos (CALIARI, et al., 2015; NOGUEROL-PATO et al., 2012).

1.3.5.1 Terpenos

Os terpenos são substâncias voláteis ligadas ao aroma típico da variedade de uva (aromas primários), principalmente das variedades moscateis. Na uva e no vinho os terpenos de maior expressão aromática são os monoterpenos (moléculas com 10 átomos de carbono) e sesquiterpenos (moléculas com 15 átomos de carbono), os quais podem estar presentes na forma de hidrocarbonetos simples, aldeídos, álcoois, ácidos e ésteres (RIBEREAU-GAYON et al., 2006a; CLARKE; BAKKER, 2004).

Os terpenos estão presentes principalmente na casca e polpa da uva, sendo os mais frequentemente encontrados: linalol (aromas de floral), α -terpenieol (aromas de pinho, anis), geraniol (aroma de gerânio e rosa), citronelol (aroma de citronela) e nerol (aromas de flores, rosa) (Figura 2). São encontrados na sua forma livre ou glicosilada, sendo que as formas glicosiladas estão presentes em maiores concentrações na uva (CLARKE; BAKKER, 2004). O teor de terpenos nos mostos e vinhos é influenciado pelo estágio de maturação da uva e sua sanidade, pois durante a maturação o teor de terpenos livres aumenta, enquanto que o desenvolvimento de fungos como *Botrytis cinerea* na uva pode causar sua diminuição por meio de oxidação (CÂMARA et al., 2004).

Os processos pré-fermentativos e fermentativos também interferem na concentração final de terpenos nos vinhos produzidos. Ossola et al. (2017) observaram que o processo de desidratação de uvas tintas variedade Moscato Nero, em ambiente controlado, resultou no aumento dos teores de terpenos glicosilados como, linalol, citronelol, nerol e geraniol, enquanto houve redução no teor de terpenos livres. Noguerol-Pato et al. (2012) também observaram que a concentração dos terpenos geraniol, β -citronellol e *trans*-farnesol foi maior em vinhos produzidos com uvas desidratadas em relação aos vinhos produzidos com uvas frescas. Moreno et al. (2008) observaram que a desidratação de uvas Pinot Noir em ambiente controlado (22 °C e 38% umidade relativa) também aumentou o teor de substâncias voláteis primárias como citronelol e geraniol. Estes autores sugerem que o aumento na concentração de terpenos durante a desidratação de uvas pode estar associado ao efeito de concentração causado pela retirada da água, bem como com a degradação estrutural da casca da uva onde estas moléculas estão localizadas, e a hidrólise das formas glicosiladas.

1.3.5.2 C-13 Norisoprenóides

Os C13-norisoprenóides são oriundos da degradação oxidativa dos carotenoides e de acordo com sua estrutura química são classificados em megastigmanos e não-megastigmanos. A estrutura dos megastigmanos é bem conhecida, porém a dos não-megastigmanos não é totalmente definida e inclui diversas moléculas voláteis. O esqueleto megastigmano apresenta um anel ciclohexano substituído nos carbonos 1, 5 e 6, e uma cadeia alifática insaturada com 4 átomos de carbono ligados ao C6. A estrutura pode ser oxigenada no carbono 7 (série damascenona) ou no carbono 9 (série ionona). Nas uvas os principais C13-norisoprenoides megastigmanos são β -ionona (aroma de violeta), β -damascenona (aroma de frutas, flores), β -damascona (aroma de rosa) e β -ionol (aroma de frutas e flores). Enquanto que dos C13-norisoprenoides non-megastigmanos podemos destacar o 1,1,6-trimetil-1,2-diidronaftaleno (TDN-aroma de querosene) e actinidol (aroma de cânfora) (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a) (Figura 2).

Nas uvas encontramos principalmente as moléculas precursores de substâncias C13-norisoprenoides, como carotenoides. Durante a maturação os teores de carotenoides diminuem enquanto a concentração de C13-norisoprenoides aumenta (JACKSON, 2008). O uso de processos pré-fermentativos como a desidratação de uvas pode afetar as concentrações de C13-norisoprenoides nos vinhos elaborados. Moreno et al. (2008) observaram aumento na concentração de β -ionona, β -damascenona em vinhos produzidos com uvas Pinot Noir desidratadas em ambiente controlado à 22 °C. Entretanto, Noguerol-Pato et al. (2012) verificaram redução no teor de C13-norisoprenoides em vinhos produzidos com uvas Garnacha Tintonerá desidratadas. Os C13-norisoprenoides são moléculas sensíveis ao oxigênio e às temperaturas elevadas, por essa razão, conforme as condições de temperatura utilizadas durante os processos de desidratação e vinificação pode haver alterações significativas nas concentrações destes compostos nos vinhos (NOGUEROL-PATO et al., 2013).

1.3.5.3 Metoxipirazinas

As metoxipirazinas são moléculas heterocíclicas e estão presentes naturalmente nas uvas e são transferidas para o vinho durante os processos de vinificação. São moléculas com aroma típico herbáceo e/ou vegetal presentes principalmente nas variedades de uva Cabernet Franc, Cabernet Sauvignon, Sauvignon Blanc, Merlot e Carménère. As principais metoxipirazinas encontradas em uvas e vinhos (Figura 2) são 3-isobutil-2-metoxipirazina (IBMP), 3-isopropil-2-metoxipirazina

(IPMP), 3-sec-butil-2-metoxipirazine (SBMP) e 3-etil-2-metoxipirazina (ETMP) (KOTSERIDIS et al., 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a; CLARKE; BAKKER, 2004).

As metoxipirazinas estão presentes principalmente na casca da uva, sendo também encontradas em sementes e polpa, e sua biossíntese é objeto de diversas pesquisas (GUILLAUMIE et al., 2013; HARRIS; RYONA; SACKS, 2012), sendo a IBMP a molécula mais estudada. Sabe-se que a síntese de IBMP ocorre a partir da formação da baga e se acumula até o *veraison* com posterior redução a partir deste estágio (RYONA et al., 2008; HARRIS; RYONA; SACKS, 2012). Por isso, a concentração de metoxipirazinas nos vinhos está relacionada com o estágio de colheita das uvas.

As metoxipirazinas desempenham papel importante no aroma varietal de variedades ‘Sauvignon’, todavia, concentrações excessivas, reduzem a aceitação dos vinhos pelos consumidores, devido ao forte e desagradável aroma de grama cortada, aspargo e pimentão verde (PARR et al., 2007). Além disso, concentrações elevadas de metoxipirazinas estão associadas à utilização de uvas verdes para vinificação, podendo ser classificados como *off-flavours* (FRANC; DAVID; DE REVEL, 2009). O limiar de percepção olfativa destas moléculas é extremamente baixo, 2 ng L⁻¹ em água, 5 ng L⁻¹ em solução modelo e 15 ng L⁻¹ em vinho (HARRIS; RYONA; SACKS, 2012; ROUJOU DE BOUBÉE; VAN LEEUWEN; DUBOURDIEU, 2000).

A concentração de metoxipirazinas nos vinhos pode ser encontrada acima de seu limiar de percepção olfativa. Falcão et al. (2007) analisaram a concentração de IBMP em vinhos brasileiros, produzidos com uvas cultivadas em diferentes altitudes, no estado de Santa Catarina, e observaram concentrações entre 8,4 e 42,12 ng L⁻¹. Franc, David e de Revel (2009), verificaram concentrações de IBMP entre 4 e 18 ng L⁻¹ em vinhos brancos e tintos de diferentes países de origem. Botezatu, Pickering e Kotseridis (2014) analisaram IBMP, IPMP, SBMP e DMMP (2,5-dimetil-3-metoxipirazina) em vinhos brancos e tintos de diferentes origens e as metoxipirazinas detectadas em maior concentração foram DMMP (41,3 - 96,5 ng L⁻¹) e IBMP (4,5 - 17,9 ng L⁻¹).

Dentre os fatores que influenciam a concentração de metoxipirazinas nas uvas e vinhos, destaca-se o estágio de maturação da uva, o qual pode ser afetado pelas condições climáticas da região de produção, altitude do vinhedo, tipo de solo e práticas agronômicas (RODRIGUES, 2013; HARRIS; RYONA; SACKS, 2012; FALCÃO et al., 2007). No Brasil, estado de Santa Catarina, nas regiões de altitude

(acima de 900 m), as baixas temperaturas prolongam o ciclo produtivo de variedades como Cabernet Sauvignon, fazendo com que o período de maturação coincida com períodos chuvosos, causando perdas de produtividade e qualidade (MUNIZ et al., 2015), fazendo com que esses vinhos apresentem aroma vegetal (pimentão verde) característico de IBMP em concentrações entre 18,64 e 42,12 ng L⁻¹ (FALCÃO et al., 2008; FALCÃO et al., 2007). Estudos sugerem diferentes práticas agrônomicas e enológicas como técnicas alternativas para reduzir a concentração de metoxipirazina em uvas e vinhos. Dentre as técnicas enológicas que podem reduzir a concentração de metoxipirazina nos vinhos, destaca-se a clarificação dos mostos (ROUJOU DE BOUBÉE et al., 2002), adição de carvão ativado, adição de carvalho durante a fermentação (PICKERING et al., 2006) e adição de polímero adsorvente apolar/silicone (RYONA; REINHARDT; SACKS, 2012). Todavia, estas técnicas nem sempre podem ser utilizadas para todos os tipos de vinhos, e não são seletivas, causando redução de outras substâncias de aroma ou ainda formando outras.

1.3.5.4 Álcoois Superiores

Álcoois superiores são aqueles que apresentam mais de dois átomos de carbonos em sua cadeia. Na uva podem ser encontradas pequenas concentrações de álcoois C6 (uvas sãs) e 1-octen-3-ol (uvas com podridão nobre). No entanto, os teores de álcoois superiores nos vinhos devem-se principalmente à etapa de fermentação alcoólica. A formação de álcoois superiores pelas leveduras durante a fermentação alcoólica pode ocorrer anabolicamente, metabolismo dos açúcares, ou por via catabólica a partir dos aminoácidos presente no meio pela via de Ehrlich (JACKSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

Os álcoois superiores e seus ésteres possuem aroma intenso e podem estar presentes em concentrações variáveis conforme a variedade de uva, o processo pré-fermentativo e a concentração de nitrogênio no mosto, bem como a espécie de levedura utilizada (BURIN, et al., 2015; CALIARI, et al., 2015; NOGUEROL-PATO, et al. 2012; BELL; HENSCHKE, 2005). Mostos com elevadas concentrações de nitrogênio assimilável (NH₄⁺) podem apresentar menores concentrações de álcoois superiores pois, os cetoácidos produzidos são convertidos diretamente nos aminoácidos correspondentes (BELL; HENSCHKE, 2005).

Os principais álcoois superiores encontrados nos vinhos são álcool amílico (2-metilbutanol), álcool isoamílico (3-metilbutanol), isobutanol (2-metilpropanol) e álcool feniletílico (2-feniletanol) (Figura

2). Concentrações de álcoois superiores acima de 300 mg L⁻¹ não são desejáveis nos vinhos, pois podem gerar aroma pungente e prejudicar a qualidade sensorial do vinho (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a; CLARKE; BAKKER, 2004). O teor de álcoois superiores em vinhos de uvas desidratadas já foi determinado por Ossola et al. (2017), Panceri et al (2017), Nouguerol-Pato et al. (2012) entre outros e a concentração de álcoois superiores dos vinhos produzidos com uvas desidratadas pode variar conforme variedade de uva, processo utilizado e percentual de desidratação aplicado.

1.3.5.5 Ésteres

Os ésteres são responsáveis pelos aromas frutados dos vinhos e são formados a partir da reação entre um álcool e um ácido. A concentração dos ésteres nos vinhos normalmente é inferior ao seu limiar de percepção olfativo, mas contribuem para os aromas frutados nos vinhos em sinergismo com outras substâncias. Nas uvas podem estar presentes em pequenas concentrações, como antranilato de metila, éster típico de variedades *Vitis labrusca*, e, uvas infectadas pelo fungo *Botrytis cinerea* podem conter concentrações de 9-hidroxinonanoato de etila (JACKSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

A maioria dos ésteres encontrado nos vinhos é produzida pelas leveduras durante o processo de fermentação alcoólica, e devido ao grande número de álcoois e ácidos presentes no vinho uma variação grande de ésteres pode ser formada (Figura 2). Destacam-se os ésteres etílicos e os acetatos de álcoois superiores os quais são qualitativamente os mais importantes para os aromas frutados dos vinhos. Além de estarem presentes na uva e serem formados durante a fermentação alcoólica, quantidades de ésteres também podem ser formadas durante longos períodos de envelhecimento dos vinhos (JACKSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

A concentração de ésteres nos vinhos pode ser influenciada por fatores como fertilização nitrogenada no vinhedo, variedade de uva, processos pré-fermentativos e levedura utilizada durante a fermentação (BELL; HENSCHKE, 2005). Burin et al. (2015) observaram que a variedade de uva e período de clarificação influenciam o teor total de ésteres dos vinhos, e os vinhos produzidos com mostos clarificados por 30 horas apresentaram maior concentração de ésteres etílicos em relação aos vinhos produzidos com mostos clarificados por 12 horas. Efeitos do processo de desidratação de uvas na concentração de ésteres em mostos e vinhos foram investigados por diversos autores, porém, não é

conhecido o efeito deste processo pré-fermentativo sobre a composição dos ésteres, visto que algumas moléculas aumentam de concentração (laurato de etila, 3-hidroxibutirato de etila) enquanto outras diminuem (ésteres etílicos de ácidos graxos) (NOGUEROL-PATO et al., 2012; RUIZ; MOYANO, ZEA 2014).

1.3.5.6 Ácidos graxos

Os ácidos graxos voláteis presentes nos vinhos possuem cadeia linear, podendo conter ramificações, e são classificados como ácidos graxos de cadeia curta (C2-C4), cadeia média (C6-C10) e cadeia longa (C12-C18). Os principais ácidos graxos de cadeia linear presente no vinho são os ácidos propiônico, butírico, hexanoico, heptanoico, octanoico, nonanoico e decanoico, os quais são subprodutos do metabolismo dos ácidos graxos saturados pelas leveduras durante a fermentação alcoólica. Já os ácidos graxos de cadeia ramificada (ácido 2-metilbutanoico, 2-metilpropanoico e 3-metilbutanoico) são oriundos da oxidação dos aldeídos, formados a partir dos α -cetoácidos durante o metabolismo dos aminoácidos (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a) (Figura 2).

Fatores como espécie de levedura, composição química do mosto e condições de fermentação influenciam o processo fermentativo modulando o acúmulo de ácido acético e outros ácidos graxos no vinho (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). Condições pré-fermentativas que influenciam na composição do mosto também podem modificar a concentração de ácidos graxos no vinho. Conforme Noguero-Pato et al. (2012), a desidratação de uvas em ambiente controlado resultou no aumento de determinados ácidos graxos como ácido isobutírico, isovalérico e benzoico, enquanto os ácidos caproico, caprílico e cáprico diminuíram em relação ao vinho controle. Ruiz, Moyano e Zea (2014) também observaram oscilação no teor de ácidos graxos em mostos de uvas Pedro Ximénez desidratadas em diferentes temperaturas. Quando desidratadas à 40 °C os mostos de uva apresentaram maior concentração dos ácidos hexanoico e benzoico, comparando com amostras desidratadas à 50 °C.

1.3.5.7 Aldeídos

Os aldeídos são substâncias formadas principalmente a partir do metabolismo dos açúcares pelas leveduras durante a fermentação alcoólica dos vinhos (Figura 2). As uvas também contêm aldeídos, mas

durante os processos de vinificação, normalmente são oxidados aos seus álcoois correspondentes. Alguns aldeídos como hexanal, cis-3-hexenal e trans-2-hexenal podem ser transferidos para os vinhos e contribuem para o aroma herbáceo. Dentre os diferentes aldeídos encontrados nos vinhos o acetaldeído (etanal) é um dos mais importantes, pois pode ser produzido por diferentes mecanismos. Sua estrutura (radical CHO) apresenta alta reatividade, pode-se combinar rapidamente com dióxido de enxofre em baixas temperaturas e ainda pode contribuir para a complexidade aromática dos vinhos, com aromas de maçã cortada e nozes (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a; CLARKE; BAKKER, 2004). O acetaldeído, oriundo da oxidação do etanol, está diretamente relacionado com os fenômenos de oxido-redução e com as alterações de cor dos vinhos tintos durante o armazenamento, pois facilitam a copolimerização entre antocianinas de flavanois (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

Além do acetaldeído, outros aldeídos também estão presentes nos vinhos em pequenas concentrações como propanal, butanal, 3-metilbutanal, hexanal, octanal, vanilina, cinamaldeído, 2-furfural, 5-metilfurfural e benzaldeído, os quais contribuem para os aromas tostados e de amêndoas (NOGUEROL-PATO et al., 2012; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a; CLARKE; BAKKER, 2004). Os aldeídos desempenham papel importante no aroma dos vinhos, pois estão relacionados com o seu armazenamento e envelhecimento, principalmente em madeira ou, com vinhos produzidos por processos oxidativos como *Sherry* e *Marsala* (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). Estudo recente demonstrou que o acetaldeído é a molécula mais importante para o caráter aromático dos vinhos *Sherry* produzidos na Espanha e é considerado um marcador da qualidade destes vinhos (ZEA et al., 2015). A presença de aldeídos como hexanal, 2-furfural, 5-metilfurfural e benzaldeído já foi observada por Noguerol-Pato et al (2012) e Ruiz, Moyano e Zea (2014) em vinhos e mostos de uvas desidratadas, e o processo de desidratação resultou no aumento destas substâncias, principalmente 2-furfural e 5-metilfurfural, sobretudo quando o processo é realizado em temperaturas altas (50 °C) pois, esses aldeídos podem ser formados a partir do aquecimento das pentoses (xilose e ramnose respectivamente).

1.3.5.8 Cetonas

As cetonas são carbonilas e podem estar presentes nas uvas (norisoprenoides cetonas, β -ionona, α -ionona, β -damascenona), ser

formadas por fungos patógenos (1-octen-3-one) e pelo processo de fermentação alcoólica e malolática (acetoína, diacetil). Dentre estas, acetoína (acetil metil carbinol) e diacetil (2,3-butanediona) são consideradas as mais importantes (Figura 2), pois podem contribuir para os aromas de caramelo, manteiga e lácteo dos vinhos (JACKSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a; CLARKE; BAKKER, 2004).

A acetoína já foi identificada e quantificada em mostos e vinhos produzidos a partir de uvas desidratadas. Noguerol-Pato et al. (2012) observaram que vinhos produzidos com uvas tintas Garnacha Tintorera desidratadas em condições controladas apresentaram maior teor de acetoína que vinhos produzidos com uvas frescas. Ruiz, Moyano e Zea (2014) observaram que tanto a desidratação de uvas à 40 °C como à 50 °C aumentaram a concentração de acetoína nos mostos de uvas Pedro Ximénez.

1.3.5.9 Lactonas

As lactonas são substâncias carbonílicas também classificados como um subgrupo dos ésteres, pois são formadas pela esterificação interna entre o grupo carboxila e hidroxila da mesma molécula, formando um heterocíclico oxigenado. As lactonas presentes nos vinhos podem ser oriundas das uvas, podem ser formadas durante a fermentação alcoólica e períodos de envelhecimento, além de serem extraídas do carvalho quando o vinho passa em contato com madeira. A γ -butirolactona e γ -nonalactona são as lactonas mais encontradas nos vinhos (Figura 2) (JACKSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

A formação de lactonas pode ser favorecida com o aquecimento, por isso, são substâncias associadas à vinhos e mostos produzidos a partir de uvas desidratadas ao sol. O desenvolvimento do fungo *Botrytis cinerea* nas uvas também é responsável pela presença de determinadas lactonas nos vinhos, principalmente o sotolon (4,5-dimetil-3-hidroxi-2-furanona; aroma de nozes, doce, tostado), substância característica de vinhos produzidos com uvas botritizadas (JACKSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

Diferentes lactonas já foram analisadas em vinhos e mostos produzidos com uvas desidratadas. Ruiz, Moyano e Zea (2014) observaram que a desidratação de uvas Pedro Ximénez à 40 °C aumentou três vezes o teor de γ -butirolactona em relação às uvas controle, e quando a desidratação foi realizada com temperatura de 50 °C o aumento desta lactona foi dezoito vezes maior que nos mostos de

uvas frescas. Noguero1-Pato et al. (2012) observou que vinhos produzidos a partir de uvas desidratadas em ambiente controlado apresentaram lactonas, como γ -butirolactona, γ -decalactona, (R)-(-)-pantolactona e sotolon, os quais não foram detectados em vinhos produzidos com uvas frescas. Moreno et al (2008) observaram que a desidratação de uvas Pinot Noir à 22 °C resultou na diminuição da concentração de γ -nonalactona nos vinhos produzidos.

1.3.5.10 Substâncias sulfuradas

As substâncias sulfuradas voláteis normalmente são associadas à defeitos olfativos, principalmente aqueles que apresentam baixo ponto de ebulição (<90 °C) como o sulfeto de hidrogênio e o etanotiol, responsáveis pelo aroma de ovo podre, repolho e alho. Moléculas sulfuradas de alto ponto de ebulição (>90 °C) também estão presentes nos vinhos, sendo que o 3-metiltio-1-propanol (metionol) pode ser encontrado em concentrações acima de seu limiar de percepção olfativo (500 $\mu\text{g L}^{-1}$) contribuindo para o aroma de vegetal cozido (JACKSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a). A presença de substâncias sulfuradas voláteis nos vinhos está associada principalmente ao metabolismo dos aminoácidos sulfurados (metionina e cisteína) pelas leveduras durante o processo de fermentação alcoólica. Além disso, o tratamento térmico, exposição à luz e outras reações não enzimáticas podem originar moléculas sulfuradas durante as etapas de fermentação, armazenamento e envelhecimento em garrafa dos vinhos (JACKSON, 2008).

Algumas moléculas sulfuradas de cadeia longa, denominadas de tióis voláteis, estão presentes naturalmente nas uvas e são associadas aos aromas varietais de uvas Sauvignon Blanc, com destaque para 4-mercapto-4-metil-2-pentanol e 3-mercapto-3-metil-1-butanol, os quais contribuem para aromas de palha, cítrico e maracujá, típicos descritores destes vinhos (JACKSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a; CLARKE; BAKKER, 2004).

1.3.6 Composição fenólica

Os fenólicos são substâncias que possuem um anel benzênico agrupado a um ou mais substituintes hidroxilas, oriundos do metabolismo secundário das plantas. São moléculas sintetizadas principalmente a partir da via do ácido chiquímico e pela via do ácido melavônico, são metabólitos essenciais para a regulação e crescimento celular dos vegetais e interferem diretamente na sua pigmentação e na defesa contra agentes agressores (GARRIDO; BORGES, 2013; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b). A síntese de substâncias fenólicas pela videira é uma resposta metabólica de defesa frente a condições adversas ou de estresse da planta, sejam elas bióticas (ataque de fungos) ou abióticas (radiação ultravioleta, variações de temperatura, déficit hídrico) (JACSON, 2008).

Os fenólicos estão localizados principalmente na casca e semente da uva e em menores concentrações na polpa. Seu perfil e concentração podem variar em função de fatores como espécie e variedade de uva, tratos culturais, estágio de maturação e condições edafoclimáticas da região de produção (BURIN et al., 2014; GRIS et al., 2011a; GÓMEZ-ALONSO; GARCÍA-ROMERO; HERMOSIN-GUTIÉRREZ, 2007). Durante a elaboração dos vinhos as substâncias fenólicas são extraídas da uva durante as etapas pré-fermentativas, bem como durante a prensagem e maceração, também podem ser produzidos pelas leveduras durante a fermentação alcoólica ou extraídos da madeira durante período de armazenamento em madeira, e por isso as técnicas de elaboração utilizadas influenciam na composição fenólica dos vinhos (PANCERI et al., 2015; GARRIDO; BORGES, 2013; FAG et al., 2008).

O processo de desidratação de uvas modifica a composição fenólica dos mostos devido principalmente ao efeito de concentração, bem como pela hidrólise de moléculas fenólicas polimerizados ou ainda pela síntese destas substâncias (OSSOLA et al., 2017; MARQUEZ et al., 2012; BONGHI et al., 2012; MENCARELLI et al., 2010; SERRATOSA et al., 2008). Além disso, a desidratação gera rupturas nas cascas da uva e pode facilitar a extração das substâncias fenólicas durante a elaboração dos vinhos (MARQUEZ et al., 2012).

Nos vinhos, os fenólicos são considerados um dos mais importantes parâmetros de qualidade, pois contribuem para suas características sensoriais, particularmente cor, adstringência e amargor (JACSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b). Além disso, são moléculas bioativas com capacidade antioxidante *in vitro* e *in vivo*, propriedades anti-inflamatória, anticarcinogênicas e proteção contra

doenças cardiovasculares (FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012; TOALDO et al., 2015). As substâncias fenólicas apresentam grande diversidade e podem ser subdivididas em grupos, em razão da similaridade de suas cadeias de átomos de carbono: ácidos fenólicos, estilbenos e flavonóides.

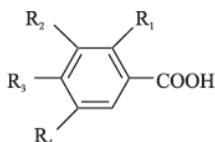
1.3.6.1 Ácidos fenólicos e estilbenos

Os ácidos fenólicos e estilbenos são sintetizados pela videira a partir da fenilalanina ou também oriundos do metabolismo do ácido acético pelas leveduras durante a fermentação alcoólica (JACKSON, 2008). Os derivados do ácido benzoico e do ácido cinâmico constituem o grupo dos ácidos fenólicos e, o resveratrol é um dos principais representantes dos estilbenos (Figura 3).

Figura 3. Principais ácidos fenólicos e estilbenos da uva e do vinho.

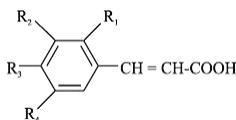
Ácidos fenólicos

Derivados do Ácido Benzoico



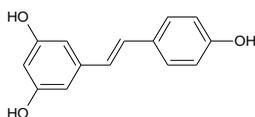
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Ácido gálico	H	OH	OH	OH
Ácido <i>p</i> -hidroxibenzoico	H	H	OH	H
Ácido protocateico	H	OH	OH	H
Ácido vanílico	H	OCH ₃	OH	H
Ácido siríngico	H	OCH ₃	OH	OCH ₃

Derivados do Ácido Cinâmico



	R ₁	R ₂	R ₃
Ácido <i>p</i> -cumárico	H	H	H
Ácido cafeico	OH	H	H
Ácido ferúlico	OCH ₃	H	H
Ácido caftárico	OH	H	C ₄ H ₅ O ₅

Estilbenos



trans-resveratrol

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

Ácidos fenólicos

Os ácidos fenólicos são encontrados nas uvas e vinhos na forma de ácidos hidroxibenzoicos (C6-C1) e ácidos hidroxicinâmicos (C6-C3) com um ou mais grupamentos hidroxila e/ou metoxila no anel benzênico, podendo estar esterificados ou livres (GARRIDO; BORGES, 2013; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

Na uva e no vinho os ácidos hidroxibenzoicos predominantes são o ácido gálico, p-hidroxibenzoico, vanílico, siríngico, protocateico e elágico. O ácido gálico é considerado o ácido hidroxibenzoico mais importante do vinho, pois é precursor dos taninos hidrolisáveis e pode ser encontrado em elevadas concentrações, já que é oriundo da uva ou dos processos de hidrólise durante o armazenamento (GARRIDO; BORGES, 2013). Vinhos que passam por envelhecimento em madeira podem apresentar altos teores de hidroxibenzoicos, principalmente ácido elágico (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

Os principais ácidos hidroxicinâmicos da uva e do vinho são os ácidos cafeico, ferúlico e p-cumárico, todavia estão presentes principalmente nas cascas e polpa da uva na forma de ésteres tartáricos, também chamados de hidroxicinamatos (ácido caftárico, coutárico e fertárico). Suas formas livres são encontradas nos vinhos devido a ocorrência de reações de hidrólise durante os processos de vinificação (GARRIDO; BORGES, 2013; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

Nos vinhos tintos os ácidos hidroxicinâmicos são importantes copigmentos, reagindo com as antocianinas e auxiliando na estabilidade da cor (JACKSON, 2008). Os ácidos fenólicos influenciam indiretamente nas características organolépticas dos vinhos, pois podem contribuir para a adstringência além de estarem envolvidos na formação de fenóis voláteis, os quais podem causar alterações de aroma (GARRIDO; BORGES, 2013; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

A concentração de ácidos fenólicos hidroxibenzoicos e hidroxicinâmicos nas uvas e vinhos é influenciada por diversos fatores, como espécie e variedade da uva, condições climáticas, bem como pelos processos pré-fermentativos e técnicas de vinificação utilizadas (BURIN et al., 2014; GARRIDO; BORGES, 2013). Estudos demonstraram que durante o processo de desidratação das uvas o teor de hidroxibenzoicos e ésteres de ácidos hidroxicinâmicos pode aumentar significativamente, devido ao efeito de evaporação da água e também, possivelmente, pela extração destas substâncias das partes sólidas da uva para polpa. Por outro lado, os ácidos hidroxicinâmicos podem ser degradados pelas reações de escurecimento enzimático que também ocorrem durante o

período de desidratação (PANCERI et al., 2013; MARQUEZ et al., 2012).

Estilbenos

Estilbenos são fenólicos constituídos por dois anéis benzênicos ligados por uma cadeia etilenica. O resveratrol e seu monômero *trans* são os principais estilbenos da uva e do vinho, sintetizados a partir da fenilalanina pela via metabólica do ácido chiquímico. Estas substâncias são consideradas fitoalexinas sintetizados pela videira em resposta a condições bióticas ou abióticas adversas. Dentre os estilbenos da uva e seus derivados o *trans*-resveratrol (*trans*-3,5,4-trihidroxiestilbeno) é a substância mais estudada devido sua bioatividade e os efeitos benéficos associados à saúde humana (FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012). Além do resveratrol, suas formas derivadas também são encontradas na uva e nos vinhos, principalmente *piceid* (formas glicosiladas do resveratrol) e *viniferins* (oligômeros das formas oxidadas do resveratrol) (GARRIDO; BORGES, 2013; FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012; GRIS et al., 2011b)

O resveratrol e seus derivados são encontrados principalmente na casca da uva, por isso os processos de vinificação utilizados influenciam a concentração final de estilbenos nos vinhos. Longos período de maceração durante a elaboração dos vinhos tintos fazem com que estes produtos apresentem maior teor de estilbenos que vinhos roses e brancos (GARRIDO; BORGES, 2013; FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012). Etapas pré-fermentativas também podem influenciar o teor de estilbenos nos mostos e nos vinhos. Conforme estudo realizado por Mencarelli et al. (2010) o processo de desidratação aumentou significativamente a concentração de estilbenos (*trans*-resveratrol e *trans*-*piceid*) de uvas Aleatico, também o percentual de desidratação e a temperatura utilizada no processo influenciam nessa concentração. Uvas desidratadas à 20 °C apresentaram maior teor de estilbenos que as amostras desidratadas à 10 e 30 °C (Mencarelli et al., 2010). Aumento no teor de *trans*-resveratrol também foi observado em mostos de uvas Cabernet Sauvignon e Merlot desidratadas 30 e 40% e nos vinhos produzidos a partir destas uvas (PANCERI et al., 2015; PANCERI et al., 2013).

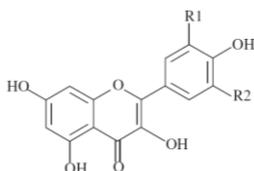
1.3.6.2 Flavonoides

Os flavonoides da uva e do vinho apresentam uma estrutura química característica (C6-C3-C6) formada por dois anéis benzênicos ligados por um anel pirano. Sua síntese ocorre da combinação dos

derivados sintetizados a partir da fenilalanina (via ácido chiquímico) e ácido acético (JACKSON, 2008). Os flavonoides podem ser divididos em subclasses as quais se distinguem pelo grau de oxidação do anel pirano. Os principais flavonoides da uva e do vinho são os flavonóis, as antocianinas e os flavanóis (Figura 4), podendo ocorrer em sua forma livre, glicosilada ou acilada (GARRIDO; BORGES, 2013; RIBÉRAU-GAYON et al., 2006b).

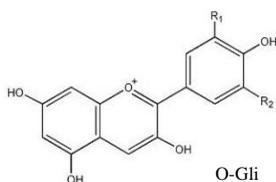
Figura 4. Principais flavonoides da uva e do vinho.

Flavonóis



	R1	R2
Quercetina	OH	H
Miricetina	OH	OH
Campferol	H	H

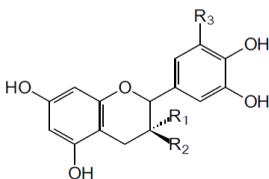
Antocianinas



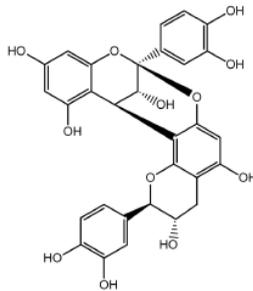
	R1	R2
Malvidina	COH ₃	COH ₃
Delfinidina	OH	OH
Peonidina	COH ₃	H
Cianidina	OH	H
Petunidina	OH	COH ₃
Perlagoidina	H	H

Flavanóis

Flavan-3-ols



	R1	R2	R3
(+)-Catequina	OH	H	H
(-)-Epicatequina	H	OH	H
(+)-Galocatequina	OH	H	OH
(-)-Epigalocatequina	O	OH	OH

Figura 4. continuação*Proantocianidinas*

Tipo A

Fonte: RIBÉRAU-GAYON et al. (2006b)

O perfil e o teor de flavonoides nos vinhos dependem da composição da uva, bem como das técnicas de vinificação utilizadas para extração destas substâncias e suas subseqüentes reações (RIBÉRAU-GAYON et al., 2006a). A composição de flavonoides nos vinhos também é influenciada pelos processos pré-fermentativos, o processo de desidratação de uvas, por exemplo, pode concentrar estas substâncias e ainda aumentar a razão sólido/líquido durante a elaboração dos vinhos, o que pode resultar em vinhos com concentrações maiores de flavonoides, principalmente flavonóis (quercetina-3-glicosídeo) e flavanóis ((+)-catequina) (MARQUEZ et al., 2012).

Flavonóis

Os flavonóis possuem uma insaturação no anel heterocíclico e um grupamento hidroxila na posição 3, são sintetizados e armazenados nas cascas da uva de variedades brancas e tintas. Os principais flavonóis da uva e do vinho são a quercetina, miricetina e campferol, e são encontrados na forma glicosilada (uva) e livre (vinhos) (JACSON, 2008; RIBÉRAU-GAYON et al., 2006a). Outros flavonóis como isorhamnetina, laricitrina e siringetina também já foram detectados em uvas e vinhos (MARQUEZ et al., 2012; MATTIVI et al., 2006).

O perfil de flavonóis em uvas já foi utilizado para classificar 91 variedades de uvas brancas e tintas, mas sua concentração nos vinhos também está relacionada com os processos de extração utilizados durante a vinificação. Maior relação sólido/líquido e maior tempo em contato com as cascas durante a vinificação resulta em vinhos com

maiores teores de flavonóis (GARRIDO; BORGES, 2013; MATTIVI et al., 2006). A extração de flavonóis durante a vinificação influencia os parâmetros de qualidade dos vinhos tintos, pois estas substâncias participam de reações de copigmentação com as antocianinas, estabilizando a cor dos vinhos tintos jovens (GARRIDO; BORGES, 2013; JACSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b). Além disso, os flavonóis são substâncias bioativas relacionadas com a capacidade antioxidante de uvas e vinhos (BURIN et al., 2014; FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012).

O processo de desidratação pode modificar a concentração de flavonóis de uvas utilizadas para vinificação. Marquez et al. (2012) demonstraram que a desidratação aumentou a concentração de flavonóis glicosilados principalmente, quercetina-3-glicosídeo, e que após a desidratação formas livres de quercetina, campferol e isorhamnetina foram detectadas nos mostos. O aumento no teor de flavonóis, resultado do efeito de concentração ou síntese durante o processo, também foi observado por outros estudos com uvas desidratadas (PANCERI et al., 2013; MENCARELLI et al., 2010), e autores sugerem que este seja um evento metabólico característico de uvas que passam por desidratação após a colheita (BOGHI et al., 2012).

Antocianinas

As antocianinas são pigmentos hidrossolúveis responsáveis pela cor das uvas e vinhos tintos. Estão presentes principalmente na casca da uva, e em algumas variedades as antocianinas também são encontradas na polpa. Estruturalmente são glicosídeos do cátion flavílium polihidroxi e/ou polimetoxilados. As principais antocianinas da uva são baseadas em cinco agliconas: malvidina, cianidina, delfinidina, peonidina e petunidina as quais se distinguem conforme as substituições do seu anel lateral (GARRIDO; BORGES, 2013; JACSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006). São encontradas principalmente ligadas a uma molécula de glicose. Em sua forma glicosilada, ocorrem exclusivamente como 3-glicosídios nas variedades de *Vitis vinifera*, e como 3,5-diglicosídios em espécies americanas (*Vitis riparia*, *Vitis rupestris*, entre outras) e em variedades híbridas. Os fragmentos glicosídeos das antocianinas podem apresentar-se livres ou esterificados com alguns ácidos, principalmente com ácido acético, cafeico e p-cumárico (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a; WALLACE; GIUSTI, 2013).

O perfil de antocianinas de uma variedade de uva é considerado estável, apesar de suas concentrações variarem conforme safra, fatores climáticos e práticas de cultivo, por isso o perfil de antocianinas pode ser utilizado como um parâmetro quimiotaxonômico para classificação de variedades *Vitis vinifera* (MATTIVI et al., 2006) bem como, para diferenciar vinhos produzidos em diferentes regiões (DE ANDRADE et al., 2013). A concentração de antocianinas no vinho pode ser diferente da encontrada em sua uva de origem, devido principalmente às etapas de processamento utilizadas durante a vinificação. Segundo estudo realizado por Marquez et al. (2012) a desidratação de uvas Merlot e Tempranilo aumentou significativamente o teor de antocianinas do mosto, resultado associado à ruptura da casca durante o processo de desidratação, e maior difusão dos pigmentos para o mosto. Ossola et al. (2017) observaram que a desidratação de uvas aumenta o teor de antocianinas monoméricas totais (mg malvidin-3-*O*-glucoside chloride L⁻¹) com destaque para o aumento das formas cuomaryl das antocianinas nos vinhos Moscato Nero d'Acqui produzidos com uvas desidratadas.

As antocianinas são amplamente estudadas pois apresentam alto potencial corante, podendo ser utilizadas como pigmentos naturais, além de elevada capacidade antioxidante, a qual já demonstrou inúmeros efeitos benéficos à saúde, como prevenção a doenças de natureza neuronal, cardiovasculares, câncer e diabetes. No entanto, as antocianinas são fenólicos de alta instabilidade e muito susceptíveis a degradação (WALLACE; GIUSTI, 2013; CASTANEDA-OVANDO et al., 2009; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

A cor dos vinhos está relacionada com a estabilidade das antocianinas e pode ser influenciada por fatores como pH, temperatura de armazenamento, luz, concentração e presença de flavonoides, proteínas e íons metálicos (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a). Durante a elaboração dos vinhos reações de degradação das antocianinas podem ocorrer mediadas pela ação do calor e oxigênio, e é comum que aconteçam durante as etapas pré-fermentativas, fermentação alcoólica e malolática, processos de trasfega, clarificação e filtração (JACKSON, 2008). Além disso, o pH do meio exerce forte influência na cor dos vinhos tintos jovens pois as antocianinas encontram-se em equilíbrio dinâmico entre quatro formas moleculares de cores diferentes: cátion flavílium (pH 1, vermelho), base quinoidal (pH 2-4, azul), chalcona e pseudobase carbinol (pH 5-6, incolor). O baixo pH do vinho contribui para que as antocianinas estejam em maior proporção como cátion flavílium, conferindo a cor vermelho brilhante ao vinho (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

A estabilidade das antocianinas também é influenciada pela presença de outras substâncias presentes no vinho, principalmente pelos flavonoides, que podem atuar como copigmentos e estabilizar a cor (JACKSON, 2008). O copigmento protege o íon flavílium da água e impede o ataque nucleofílico, além disso, pode promover o aumento na absorvância, seguido ou não de um deslocamento no comprimento de onda de máxima absorção da antocianina (CASTANEDA-OVANDO et al., 2009). As reações de copigmentação ocorrem principalmente durante a elaboração dos vinhos e o percentual de antocianinas copigmentadas pode diminuir ao longo do armazenamento devido a ocorrência de outras reações química envolvendo estas moléculas (JACKSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et a., 2006b; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ; LORENZO; ESPINOSA, 2005).

Flavanóis

Os principais flavanóis da uva e do vinho são encontrados em sua forma monomérica (flavan-3-ol) ou condensados (proantocianidinas ou taninos condensados). Sua estrutura básica é constituída por dois anéis benzênicos ligados por um anel pirano, o qual está ligado à um grupo hidroxila na posição 3. Os flavan-3-ols encontrados na uva e no vinho são catequinas ((+)catequina e (-)epicatequina) e galocatequinas ((+)galocatequina e (-)epigalocatequina), conforme número de hidroxilas presentes no anel lateral (JACKSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et a., 2006b).

As proantocianidinas são constituídas por duas ou mais unidades de flavan-3-ols, sendo divididas de acordo com a natureza da unidade fundamental em procianidinas (polímeros de catequina e epicatequina) e em prodelfinidinas (polímeros de galocatequina e epigalocatequina) (GARRIDO; BORGES, 2013; RIBÉREAU-GAYON et a., 2006a). Nos vinhos tintos a proantocianidina majoritária é o dímero formado pela ligação de epicatequina-(4B→8)-catequina também conhecida como procianidina B1 (RIBÉREAU-GAYON et a., 2006b).

Os flavanóis estão presentes principalmente nas cascas e semente da uva, sendo que as proantocianidinas concentram-se principalmente na semente. Estas substâncias são extraídas da uva durante a vinificação e contribuem para a cor e adstringência vinhos. Estudos demonstraram que técnicas pré-fermentativas também podem influenciar o teor de flavanóis nos vinhos. A desidratação de uvas gerou incremento no teor de catequina e epicatequina em mostos de uvas tintas (PANCERI et al., 2013; MARQUEZ et al., 2012; MENCARELLI et al., 2010). Conforme

o grau de polimerização das proantocianidinas a adstringência é diminuída, e a associação destas substâncias com as antocianinas causa alterações da cor durante o período de armazenamento dos vinhos (GARRIDO; BORGES, 2013; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

1.4 EVOLUÇÃO DA COMPOSIÇÃO FENÓLICA AO LONGO DO ENVELHECIMENTO EM GARRAFA

As modificações químicas que ocorrem no vinho depois da fermentação alcoólica são oriundas dos processos de maturação e envelhecimento. O processo de maturação é responsável pelas modificações químicas que ocorrem antes do engarrafamento do vinho, influenciadas pela adição de produtos enológicos, trasfegas, fermentação malolática, condições de estocagem, processos de estabilização, misturas (*blend, assemblage*) e passagem em barricas de carvalho. O envelhecimento é caracterizado pelas modificações químicas que ocorrem após o engarrafamento do vinho, ou seja, são as alterações que ocorrem no vinho durante o período de armazenamento em garrafa (JACSON, 2008).

Muitas mudanças ocorrem na composição do vinho durante o período de envelhecimento, alterando as características de cor, aroma e sabor dos vinhos. No entanto a velocidade com que estas alterações ocorrem é diferente para cada amostra de vinho, dependendo das condições externas, fenômenos oxidativos (O_2 e SO_2), temperatura e tempo, bem como da composição do vinho, como a concentração de polifenóis, e a razão entre antocianinas e taninos. Sendo assim a duração do processo de envelhecimento do vinho é variável e depende da origem deste vinho, da variedade e da qualidade das uvas utilizadas, bem como dos processos pré-fermentativos utilizados na sua elaboração (MARQUEZ; SERRATOSA; MERIDA, 2014; FIGUEIREDO-GONZÁLEZ et al., 2014; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a). Apesar dos diversos fatores capazes de influenciar a evolução do vinho durante envelhecimento em garrafa, a estabilidade dos vinhos durante este período está relacionada principalmente com sua composição química inicial (JACSON, 2008; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

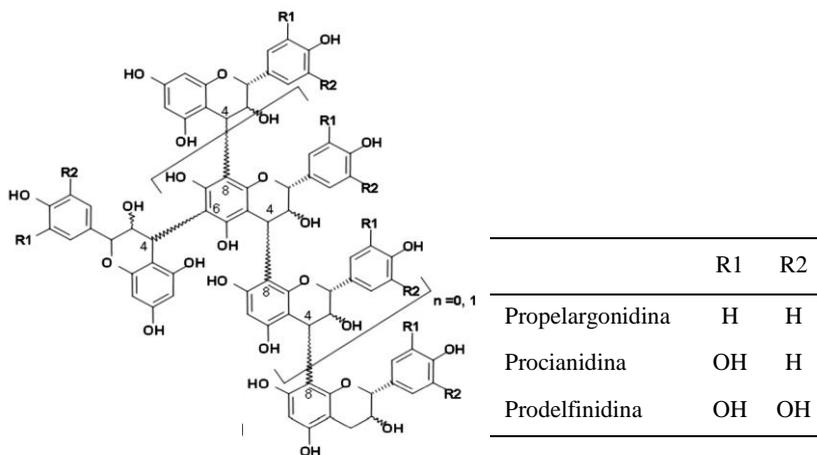
Durante o envelhecimento as principais modificações químicas dos vinhos estão relacionadas com a alta reatividade das substâncias fenólicas, sendo que as reações que envolvem as antocianinas e proantocianidinas são as mais relevantes pois causam efeito direto na cor e sabor dos vinhos (JACSON, 2008). Após o engarrafamento o contato dos vinhos com oxigênio é mínimo e as principais reações

químicas que ocorrem neste período, independem de oxigênio. São elas: reações de polimerização das proantocianidinas, reações das antocianinas com moléculas de menor massa molar e reações de condensação entre antocianinas e proantocianidinas. Essas reações originam novas moléculas incolores ou pigmentos poliméricos, os quais são responsáveis pela cor dos vinhos envelhecidos (MONAGAS; GÓMEZ-COROVÉS; BARTOLOME, 2006; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

1.4.1 Reações de polimerização das proantocianidinas

Nos vinhos engarrafados, a baixa concentração de oxigênio e a acidez do meio proporcionam que as proantocianidinas formem carbocátions que podem reacionar com outras proantocianidinas aumentando seu grau de polimerização (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a). São reações de polimerização ordenada do tipo C4-C8 e C4-C6, que podem ser aceleradas pela temperatura (Figura 5).

Figura 5. Estrutura das proantocianidinas polimerizadas.



Fonte: adaptado de RIBÉREAU-GAYON et al., (2006b).

Análises da composição fenólica durante o período de envelhecimento em garrafa de vinhos demonstram o aumento de proantocianidinas polimerizadas do tipo B1, B2 e C1 e redução de unidades simples como catequina, evidenciando o processo de

polimerização durante este período. Elevado grau de polimerização resulta em moléculas de elevada massa molar e que podem precipitar e diminuir a intensidade da cor dos vinhos tintos (MARQUEZ; SERRRATOSA; MERIDA, 2014; FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2013).

1.4.2 Reações das antocianinas e moléculas de menor massa molar

As reações entre antocianinas e moléculas de menor massa molar como o ácido pirúvico, acetaldeído, vinilfenóis e vinatecol causam alterações estruturais nas antocianinas originando as piranoantocianinas. As piranoantocianinas são pigmentos de cor laranja mais estáveis frente as alterações de pH, presença de dióxido de enxofre, degradações oxidativas e à temperatura (MARQUEZ; SERRRATOSA; MERIDA, 2013).

A estrutura geral das piranoantocianinas inclui um anel adicional formado entre a hidroxila do C5 e do C4 do anel pirano da antocianina. Vitisina A e vitisina B são as principais piranoantocianinas dos vinhos, as quais são formadas a partir da reação entre malvidina-3-*O*-glicosídeo com ácido pirúvico e com acetaldeído respectivamente (Figura 6a). As piranoantocianinas formadas a partir das reações entre antocianinas e ácidos hidroxicinâmicos e flavanóis, são denominados de vinilfenóis (Figura 6b) e flavanol-piranoantocianinas respectivamente (Figura 6c).

Figura 6. Formação piranoantocianinas (a), vinilfenóis (b) e flavanol-piranoantocianinas (c).

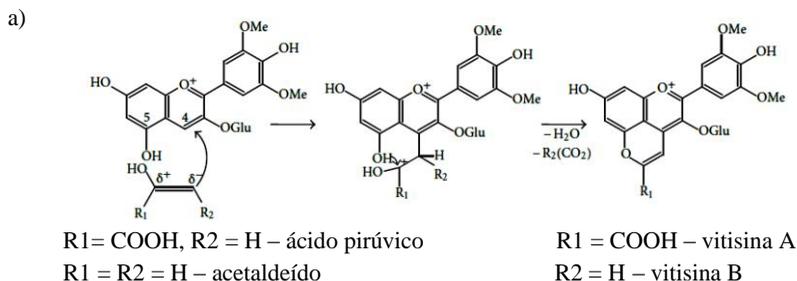
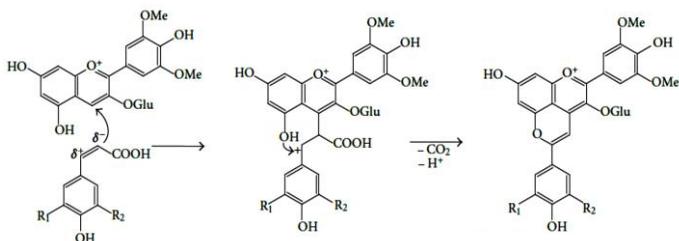


Figura 6. continuação

b)



R1 = R2 = H, ácido cumárico

R1 = H, R2 = OH, ácido caféico

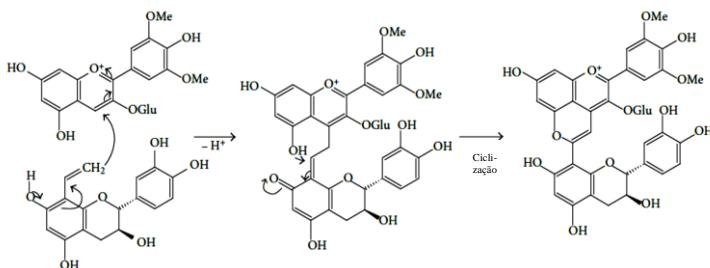
R1 = H, R2 = OCH₃, ácido ferrúlico

R1 = R2 = H, anel fenol

R1 = H, R2 = OH, anel catecol

R1 = H, R2 = OCH₃, anel guaiacol

c)



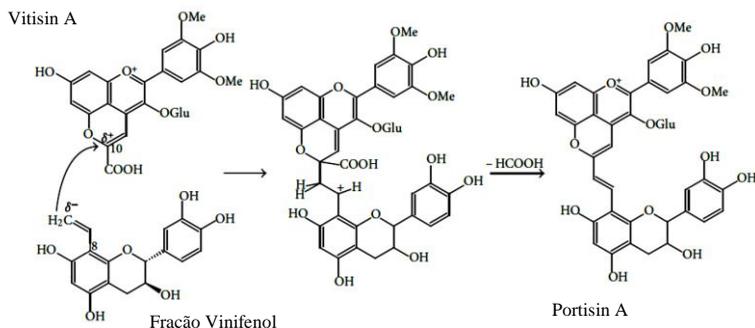
Fonte: Marquez, Serratos e Merida, 2013.

A formação das piranoantocianinas ocorre principalmente durante a vinificação e se estende ao longo do período de amadurecimento e envelhecimento em garrafa. Rentzsch et al. (2007) observaram que durante a fermentação alcoólica as principais piranoantocianinas formadas foram do tipo vitisina A e B, enquanto que durante o período de envelhecimento em garrafa dos vinhos houve formação de piranoantocianinas do tipo vinilfenóis como a pinotina A (reação entre malvidina-3-*O*-glicosídeo e ácido caféico). Estudos com vinhos tintos doces Merlot, Syrah e Tempranillo demonstraram que durante 12 meses de envelhecimento em garrafa houve acentuada diminuição no teor de antocianinas monoméricas e formação de vitisina A e B, principalmente nos primeiros 3 meses de armazenamento (MARQUEZ; SERRATOSA; MERIDA, 2014).

Prolongados períodos de envelhecimento em garrafa podem permitir ainda reações entre as vitisinas formadas e vinilfenóis ou

vinilflavanóis, formando novas moléculas de piranoantocianinas, denominadas de portisinas (Figura 7). As portisinas são moléculas que apresentam coloração azul ou violeta devido ao efeito batocrômico no comprimento de onda de absorção máxima do espectro visível. No entanto, estas moléculas são encontradas em concentrações traço (SAUCIER, 2010).

Figura 7. Mecanismo proposto para formação de portisinas A em vinhos.



Fonte: Marquez, Serratos e Merida (2013)

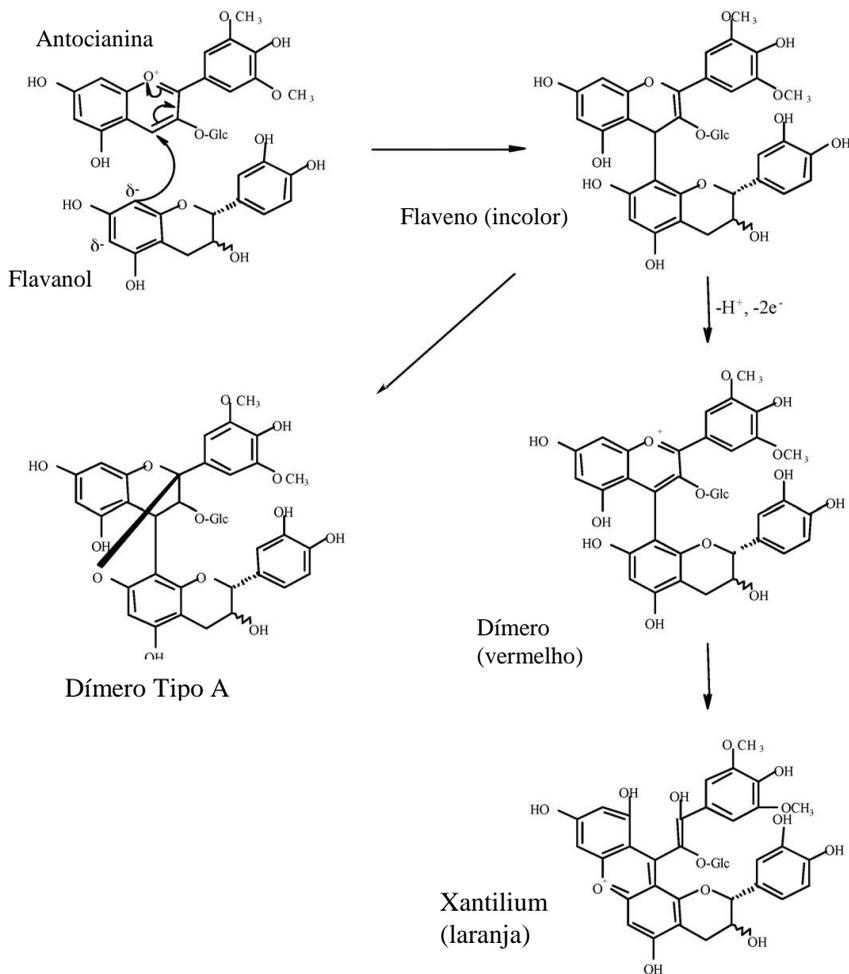
Apesar da relação entre a formação das piranoantocianinas e os subprodutos da fermentação alcoólica, a presença de piranoantocianinas já foi observada em mostos de uvas tintas Merlot e Syrah desidratadas em ambiente controlado. Neste caso os metabolitos oriundos do metabolismo anaeróbico e atividade da enzima álcool desidrogenase seriam responsáveis pela formação destes derivados de antocianinas nas uvas (MARQUEZ et al., 2012).

1.4.3 Reações de condensação entre antocianinas e proantocianidinas

As alterações da cor, vermelho vivo dos vinhos tintos jovens para vermelho laranja dos vinhos envelhecidos, devem-se principalmente às reações de condensação entre antocianinas e proantocianidinas, durante o envelhecimento em garrafa. Essa condensação pode ocorrer de forma direta ou indireta, originando desde moléculas incolores até pigmentos poliméricos de coloração escura (SAUCIER, 2010; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

Nas reações de forma direta, as antocianinas podem atuar como eletrófilos ou nucleófilos, devido à característica de sua molécula e ao equilíbrio do meio. Na forma de cátion flavílium as antocianinas agem como eletrófilos na posição C4 e reagem diretamente com o C6 ou C8 da molécula de flavanol, originando um produto incolor, o qual poderá ser oxidado e voltar a forma colorida (Figura 8) (SAUCIER, 2010; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

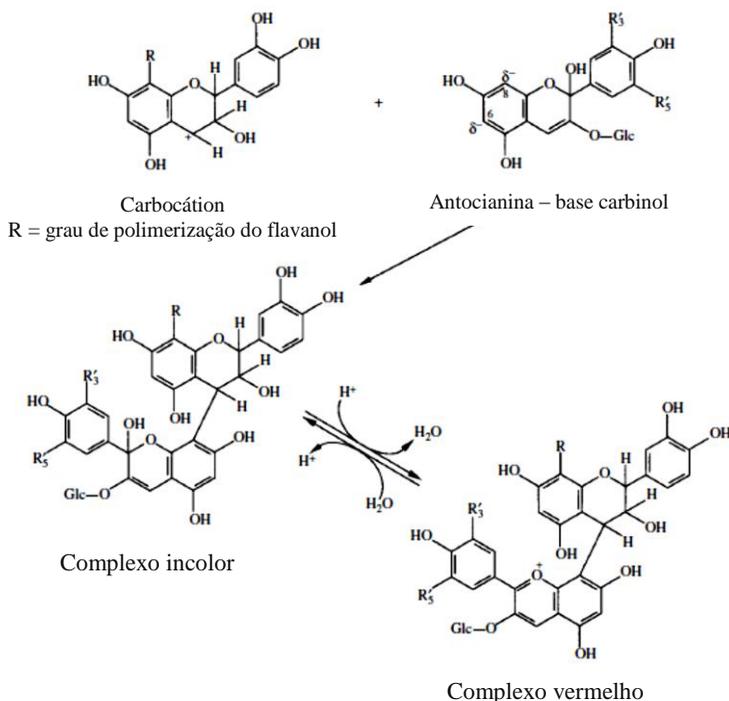
Figura 8. Reação direta de condensação entre antocianinas e proantocianidinas.



Fonte: Saucier (2010)

O outro mecanismo de reação direta, envolve a característica das proantocianidinas de formarem carbocátions, após a protonação da molécula, e reagirem com sítios nucleofílicos das antocianinas (na forma de base carbinol) originando um produto colorido que está em equilíbrio na solução (Figura 9). Esta reação não depende de oxigênio, mas do pH da solução e, a cor do complexo formado depende do tipo de carbocátion e do grau de polimerização (SAUCIER, 2010; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

Figura 9. Reação direta de condensação entre antocianinas e proantocianidinas.

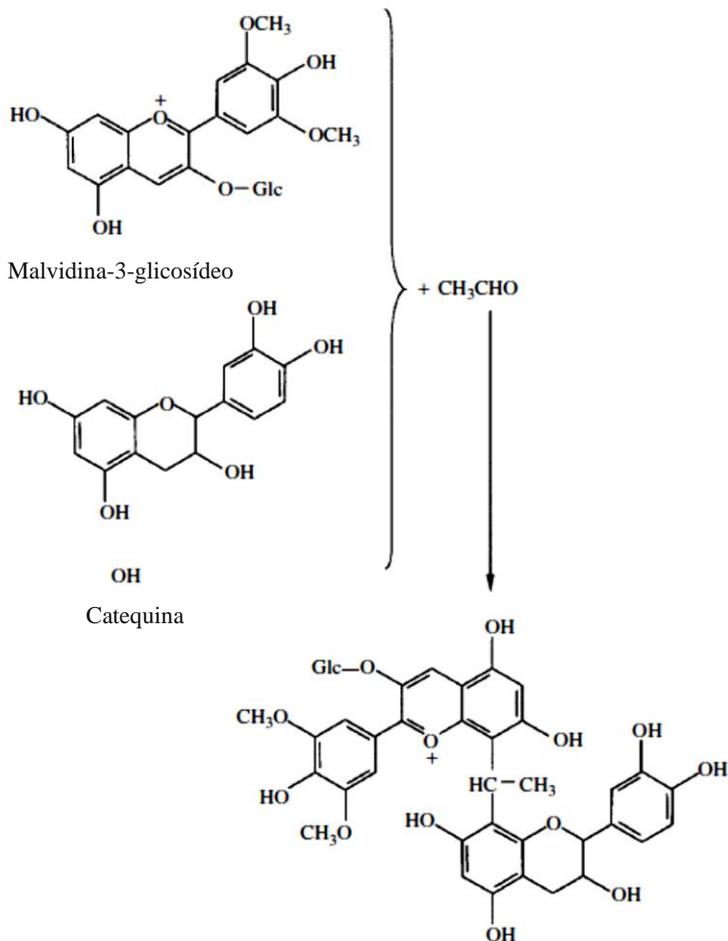


Fonte: RIBÉREAU-GAYON et al. (2006b)

As reações de condensação entre antocianinas e flavan-3-óis, de forma indireta, são formadas pela ligação cruzada em presença de acetaldeído. Em meio ácido o acetaldeído forma um carbocátion que reage inicialmente com as moléculas de flavanóis (posição negativa C4 e C8) e com as antocianinas em sua forma neutra (base carbinol)

formando complexos coloridos que vão do vermelho ao laranja (Figura 10). Nos vinhos este tipo de reação ocorre principalmente durante o armazenamento em barricas, onde traços de acetaldeído são formados a partir da oxidação do etanol (SAUCIER, 2010; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

Figura 10. Reação indireta de condensação entre antocianinas e flavan-3-óis em presença de acetaldeído.



Fonte: RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b.

1.5 ANÁLISE SENSORIAL DE VINHO

A análise sensorial é uma técnica que utiliza os sentidos humanos para medir e avaliar as características e as propriedades dos alimentos e bebidas. O uso da análise sensorial, associada aos resultados de análises químicas, é amplamente empregado para determinar a qualidade de um vinho e identificar características típicas, sejam elas oriundas da variedade de uva, das regiões de produção ou dos processos de vinificação utilizados (PANCERI et al., 2015; NOGUEROL-PATO et al., 2012; GREEN et al., 2011; FALCÃO et al., 2007).

Dentre os métodos empregados para análise sensorial de vinhos destacam-se os testes descritivos. Nos últimos, anos diversas técnicas foram utilizadas para análise sensorial de vinhos, com destaque para análise descritiva quantitativa (ADQ), tempo-intensidade (TI), tempo de dominância da sensação (TDS) e Napping® (FARIÑA et al., 2015; SOKOLOWSKY; FISCHER, 2012). Destes a ADQ, utilizando equipe de julgadores treinados, é a mais empregada no setor enológico, pois permite identificar e quantificar atributos específicos da amostra, proporcionando uma descrição qualitativa e quantitativa completa do vinho. Além disso, a análise descritiva quantitativa permite obter resultados detalhados, consistentes e reproduzíveis que podem ser correlacionados com os resultados das análises químicas (JACSON, 2002).

A ADQ inicia com a descrição dos atributos do vinho pela equipe de julgadores treinados. Normalmente os julgadores para análise sensorial de vinhos são ‘*experts*’, ou seja, profissionais da área, como enólogos e ‘*sommeliers*’ com ampla experiência e treinamento. Os atributos, escolhidos pelos julgadores, são então utilizados para a etapa de quantificação da intensidade em cada amostra, utilizando escalas, normalmente semi-estruturadas. A análise sensorial de vinhos pode incluir a avaliação de atributos correspondente às características visuais, olfativas e de paladar, utilizando os sentidos da visão, olfato, paladar e tato (JACSON, 2002).

A análise visual ou de aparência é normalmente a primeira a ser realizada e tem como objetivo avaliar a intensidade de atributos como cor, tonalidade, limpidez, viscosidade e efervescência. A aparência visual dos vinhos pode dar indicativos da qualidade do produto, bem como de defeitos. Vinhos tintos de coloração violácea indicam safras recentes, enquanto vinhos de coloração laranja sugerem que foram envelhecidos. Por isso, muitas vezes os vinhos são servidos em taças

escuras para que a sua aparência não interfira na avaliação de atributos de aroma e de paladar (JACSON, 2002).

Devido ao grande número de substâncias voláteis presentes nos vinhos, a análise dos atributos aromáticos é considerada uma das etapas mais complexas da análise sensorial. Nesta etapa cada atributo de aroma é avaliado quanto a sua intensidade e persistência. Os atributos de aroma dos vinhos podem ser classificados como frutados, florais, nozes, vegetal, especiarias, caramelizado, fermentado, madeira e outros (químicos) além da classe de ‘*off-flavours*’ (microbiológico, pungente, sulfurados e petróleo) (NOGUEROL-PATO et al., 2012; JACKSON, 2002).

A análise de paladar corresponde a última fase da análise sensorial e avalia a intensidade dos gostos básicos dos vinhos (doce, ácido, amargo e salgado) e das sensações táteis de adstringência (causada pelos taninos) e aquecimento (causada pelo teor alcoólico). No paladar também são avaliados alguns aromas, via retro nasal, e a harmonia entre acidez, doçura e adstringência (JACKSON, 2002).

As características sensoriais de uma amostra de vinho são diferentes conforme variedade de uva, região de produção, estado sanitário da uva, técnicas de vinificação e período de envelhecimento (PANCERI et al., 2015; GONZÁLEZ-ALVÉZ et al., 2014; GREEN et al., 2011; FALCÃO et al., 2007). A desidratação de uvas em ambiente natural ou em condições controladas afeta significativamente as características de aparência, paladar e aroma dos vinhos. Panceri et al. (2015) observaram que vinhos produzidos com uvas desidratadas em ambiente controlado apresentaram maior intensidade de cor vermelho laranja, acidez, adstringência, amargor e sensação alcoólica que vinhos produzidos com uvas frescas. Nouguerol-Pato et al. (2012) observaram que a desidratação após a colheita de uvas Garnacha Tintorera resulta em vinhos doces com maior intensidade de aromas florais, e caramelizados.

CAPÍTULO 2
DESIDRATAÇÃO DE UVAS EM AMBIENTE
CONTROLADO: EFEITO SOBRE A COMPOSIÇÃO DE
ÁCIDOS ORGÂNICOS DE MOSTOS E VINHOS

Carolina Pretto Panceri^{1,2}, Marilde T. Bordignon-Luiz¹

¹Departamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil;

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Campus Urupema, Urupema, Brazil.

Nota: O texto e dados discutidos neste capítulo, de autoria de Panceri, C.P. e Bordignon-Luiz, M.T, foram aceitos para publicação na revista *Acta Horticulturae*, 201_.

RESUMO

A desidratação de uvas em ambiente controlado é um processo pré-fermentativo que pode ser utilizado independente das condições climáticas da região vitivinícola e provoca modificações na composição química da uva. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da desidratação de uvas em ambiente controlado sobre a composição de ácidos orgânicos de mostos e vinhos. Uvas Cabernet Sauvignon foram colhidas (20 ± 1 °Brix) e desidratadas em condições controladas (7 °C, 35% umidade relativa e 12m³/s de fluxo de ar). Amostras de mosto foram obtidas a partir de uvas sem desidratação (amostras controle) e após as uvas desidrataram 10%, 20%, 30% e 40% de seu peso inicial. Os mostos foram submetidos ao mesmo protocolo de vinificação para obtenção das respectivas amostras de vinho. Os ácidos orgânicos tartárico, málico, láctico, cítrico, succínico e acético foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência utilizando eluição isocrática e detenção em 212 nm. Ácido tartárico, málico e cítrico foram quantificados em todas as amostras de mostos estudadas. Os mostos produzidos com uvas desidratadas 20%, 30% e 40% também apresentaram concentrações de ácido succínico (2,38, 2,57 e 4e83 g L⁻¹ respectivamente) e ácido acético foi encontrado apenas no mosto produzido com uva desidratada 40% (0,61 g L⁻¹). Foi observado que os mostos produzidos com uvas desidratadas apresentaram maiores concentrações de ácidos orgânicos conforme o percentual de desidratação aplicado as uvas. Ácido tartárico, málico, cítrico e succínico foram quantificados em todos os vinhos, e os vinhos produzidos com uvas desidratadas 30% e 40% também apresentaram concentrações de ácido láctico (0,34 e 0,80 g L⁻¹ respectivamente) e ácido acético (0,24 e 0,93 g L⁻¹ respectivamente). Esses resultados demonstraram que o processo de desidratação de uvas em ambiente controlado modificou significativamente a composição de ácidos orgânicos dos mostos e vinhos.

Palavras-chave: Fisiologia pós-colheita, Qualidade da uva, Desidratação, Cromatografia líquida de alta eficiência, Cabernet Sauvignon.

2.1 INTRODUÇÃO

A desidratação de uvas é um processo pré-fermentativo conhecido por promover a qualidade da uva, devido ao aumento no teor de sólidos solúveis totais. A desidratação de uvas para vinificação é realizada em diferentes regiões vitivinícolas e pode ser realizada na planta (*on-vine*) ou após a colheita da uva (*off-vine*) (FIGUEIREDO-GONZÁLEZ et al., 2013). Todavia, a desidratação de uvas em condições naturais é fortemente dependente das condições climáticas da região e deixam as uvas expostas ao ataque de fungos, por isso as técnicas de desidratação em ambiente controlado são atualmente exploradas (SERRATOSA et al., 2008).

A desidratação de uvas em ambiente controlado não apenas promove aumento dos sólidos solúveis totais, mas também modifica a acidez, perfil fenólico, composição volátil e mineral das uvas, influenciando as características químicas e sensoriais dos vinhos (NOGUEROL-PATO, et al., 2012; MARQUEZ et al., 2014; PANCERI et al., 2015). Estudos sugerem que as mudanças na composição química das uvas, durante o processo de desidratação em ambiente controlado, devem-se ao efeito de concentração gerado pela remoção da água (PANCERI et al., 2013), expressão de genes relacionados com os mecanismos de proteção e que regulam o metabolismo secundário da baga (CIRILLI et al., 2012) bem como, a provável troca de metabolismo de aeróbico para anaeróbico (FRANCO et al., 2004). Quanto a desidratação é realizada em condições controladas, as alterações na composição química da uva são influenciadas pelos parâmetros utilizados como: temperatura, umidade relativa e fluxo de ar. O uso de baixas temperaturas para desidratação de uvas provocam um processo lento e reduz a oxidação de compostos (MENCARELLI et al., 2010; CIRILLI et al., 2012).

Uvas e vinhos apresentam diversas substâncias químicas, como ácido orgânicos, açúcares, minerais, fenólicos e voláteis. Os principais ácidos orgânicos da uva são tartárico, málico e cítrico e os vinhos contém também ácidos oriundos do processo de fermentação (ácido láctico, succínico, pirúvico e acético). Além disso, os mostos e vinhos podem apresentar concentrações de ácido glucônico, quando as uvas foram atacadas por fungos como *Botrytis cinerea* (ZHENG et al., 2009). Pequenas quantidades de outros ácidos como galacturônico, glucorônico, citramálico, dimetilglicérico, múcico, pirúvico, salicílico, chiquímico e cetoglutárico, também já foram identificados em uvas e vinhos (FULEKI et al., 1993).

Os ácidos orgânicos desempenham papel importante na composição dos mostos e vinhos pois participam da definição da data de colheita das uvas, contribuem para o pH, acidez total e volátil dos vinhos, bem como influenciam as características sensoriais (gosto, cor e aroma). O balanço da acidez é essencial para a qualidade do vinho, pois em excesso aumentam a percepção do gosto ácido e da adstringência, enquanto baixa acidez reduz a harmonia do vinho. Além disso, os ácidos orgânicos estão envolvidos na estabilidade físico-química e controle microbiológico dos vinhos (SOYER et al., 2003; ZERAVIK et al., 2016).

A determinação indireta dos ácidos orgânicos pode ser realizada pela titulação da acidez total e volátil, e da medição do pH, no entanto, a determinação da concentração real de ácidos por cromatografia líquida de alta eficiência contribui para o monitoramento apropriada da maturação da uva e controles de qualidade da vinificação, auxiliando o enólogo na tomada de decisão. Considerando os efeitos da desidratação de uvas sobre a composição de ácidos orgânicos e sua importância na qualidade dos mostos e vinhos, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da desidratação de uvas em ambiente controlado sobre a composição de ácidos orgânicos de mostos vinhos.

2.2 MATERIAIS E METODOS

2.2.1 Uvas

Foram utilizadas uvas Cabernet Sauvignon de um vinhedo implantado em 2002, na cidade de Tangará, Santa Catarina, Brasil (lat. 27° 11,0260S, lon. 51° 10,9130W e 970 m de altitude) com espaçamento de 3,00 m entre filas e 1,50 m entre plantas, conduzidas no sistema manjedoura ('Y') e sobre porta-enxerto Paulsen 1103. As uvas foram colhidas na safra de 2014 quando atingiram $20 \pm 1^\circ$ Brix.

2.2.2 Processo de desidratação

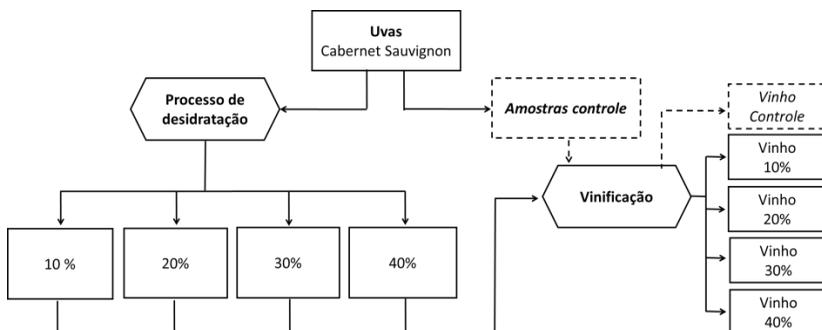
As uvas foram colhidas e acondicionadas para desidratação, conforme processo patentado (BRPI0804728), em uma câmara comercial (515 m³) com temperatura constante de 7 °C, umidade relativa de 35% e fluxo de ar de 12 m³ s⁻¹. O processo de desidratação foi desenvolvido e patentado por uma vinícola da região Sul do Brasil, e está baseado na retirada da água da baga devido ao déficit de pressão de vapor gerado pela baixa umidade relativa do ar (Panceri et al., 2013).

O experimento foi realizado em duplicata com 75 kg de uva cada, os quais foram divididos em cinco porções, uma para amostras controle (sem desidratação), uma para desidratação de 10%, uma para desidratação de 20%, uma para desidratação de 30% e uma para desidratação de 40% de seu peso inicial.

2.2.3 Amostras de mosto e vinho

As amostras foram preparadas com uvas sem desidratação (amostras controle) e após desidratarem 10%, 20%, 30% e 40% de seu peso inicial. Os mostos foram obtidos e congelados (-20 °C) até o momento das análises. Os mostos de uva foram submetidos ao mesmo processo de vinificação para obtenção das respectivas amostras de vinho (Figura 1).

Figura 1. Amostras de mostos e vinhos. Amostras de mosto e vinho controle (--) foram obtidos logo após a colheita e amostras de mostos e vinhos produzidos com uvas desidratadas (–) foram obtidas após as uvas desidratarem 10%, 20%, 30% e 40% de seu peso inicial.



A vinificação foi realizada em duplicata a partir da seleção, desengace e esmagamento. Durante a obtenção dos mostos foi adicionado dióxido de enxofre (100mg/kg) e enzimas pectinolíticas (Laffort, Lafaze Fruit®, 30 mg/kg). Leveduras selecionadas *Saccharomyces cerevisiae* (Laffort, Zymaflore RX60®, 250 mg/kg) foram adicionadas para iniciar a fermentação alcoólica. A maceração foi realizada simultaneamente a fermentação alcoólica durante cinco dias. Após a fermentação alcoólica os vinhos passaram por estabilização a

frio e clarificação com bentonite (solução 15 g/hL, AEB Group, Bentogram®). O anidrido sulfuroso livre foi ajustado para 30 mg L⁻¹ e os vinhos foram engarrafados e armazenados a 18 ± 1 °C. Sessenta dias após o envase foram realizadas as análises de ácidos orgânicos.

2.2.4 Reagentes e padrões

Todos os solventes utilizados apresentaram grau cromatográfico, foram obtidos da Merck (Darmstadt, Alemanha) e foram filtrados em membrana PTFE 0,45 µm. Água ultrapura, obtida do sistema Mili-Q Milipore (Massachusetts, EUA), foi utilizada. Os padrões de ácidos orgânicos L(-) málico, L(+) tartárico, láctico, cítrico, succínico e acético foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich (St. Louis, EUA), com pureza > 95%.

2.2.5 Parâmetros enológicos

Parâmetros enológicos clássicos foram determinados em mostos e vinhos conforme metodologias oficiais da Organização Internacional da Uva e do Vinho (2016). Análises de pH (pH meter 220 MP Mettler-Toledo), sólidos solúveis totais (°Brix) e acidez acidity (meq L⁻¹) foram realizadas nos mostos. Para os vinhos, análises de pH (pH meter 220 MP Mettler-Toledo), acidez total (meq L⁻¹), acidez volátil (meq L⁻¹), teor alcoólico (% vol), SO₂ livre e total (mg L⁻¹) e açúcar residual (g L⁻¹ glicose) foram realizadas. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

2.2.6 Análises cromatográficas

A determinação dos ácidos orgânicos foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) conforme método descrito por Ferreira-Lima et al. (2013). Mostos e vinhos foram diluídos em água ultrapura (1:10, v:v), foram filtradas em membrana PTFE de 0,45 mm e 13 mm de diâmetro (Millipore, EUA) e posteriormente foram injetadas no Sistema cromatográficos. As análises foram realizadas em um cromatográfico de fase líquida (Shimadzu, Kyoto, Japão) modelo (LC-20A) (HPLC-DAD) utilizando uma coluna de fase reversa C18 (4,6 × 250 mm, 5 µm; Shimadzu, Kyoto, Japão) aplicando uma eluição isocrática (água acetificada com ácido fosfórico, pH=2.4). O fluxo foi de 0,7 mL min⁻¹, com detecção em 212 nm.

As análises foram realizadas em triplicata. A identificação dos ácidos orgânicos foi realizada comparando os tempos de retenção e espectro UV-Vis obtidos com a injeção dos respectivos padrões sob as mesmas condições. A quantificação foi realizada utilizando curvas de calibração dos respectivos padrões construída por sobreposição de matriz. A performance analítica do método foi investigada, indicando boa linearidade ($R^2 > 0,99$), repetibilidade ($RSD < 2\%$), reprodutibilidade ($RSD < 5\%$) e precisão (recuperação 80 - 108 %). Os seguintes limites de detecção foram obtidos em $g L^{-1}$ para mostos e vinhos, respectivamente: ácido tartárico (0,095 e 0,047), málico (0,039 e 0,024), cítrico (0,074 e 0,054), láctico (0,004 e 0,019) e succínico (0,077 e 0,010). Os seguintes limites de quantificação foram obtidos em $g L^{-1}$ para mostos e vinhos respectivamente: ácido tartárico (0,288 e 0,142), málico (0,120 e 0,073), cítrico (0,225 e 0,162), láctico (0,013 e 0,186), succínico (0,232 e 0,058) e acético (0,229 e 0,030).

2.2.7 Statistical analysis

Todas as análises foram realizadas em triplicata para cada replicata experimentos, e os resultados são os valores médios. Análise de variância (ANOVA), teste de Tukey ($p \leq 0,05$), foram realizadas utilizando o programa STATISTICA v. 6.0 (2001) (StatSoft Inc., Tulsa, OK, EUA).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do monitoramento do processo de desidratação foi observado que para as uvas desidratarem 10%, 20%, 30% e 40% de seu peso inicial foram necessários 10, 22, 30 e 36 dias respectivamente. De acordo com estudos prévios, a taxa de desidratação de uvas é influenciada pela umidade inicial e textura da baga, nas condições de desidratação aplicadas, uvas Cabernet Sauvignon desidratam mais rapidamente que outras variedades, como Merlot (PANCERI et al., 2013).

Os parâmetros enológicos dos mostos e vinhos de uvas Cabernet Sauvignon obtidos de uvas desidratadas em diferentes percentuais, sob condições controladas, estão apresentados na Tabela 1. A principal influência do processo de desidratação sobre os parâmetros enológicos foi o aumento na concentração de sólidos solúveis totais, os quais incrementaram 59% nas uvas que desidrataram 40%. A perda de água durante o período de desidratação também modificou a acidez total e pH

dos mostos. A acidez total aumentou significativamente com o aumento do percentual de desidratação aplicado as uvas. O aumento na acidez total titulável é o resultado do balanço gerado pelo efeito da concentração gerado pela perda de água durante a desidratação das uvas e a soma de metabólitos secundários formados na baga, devido a troca do metabolismo aeróbico para anaeróbico, como ácido succínico (Tabela 2) (FRANCO et al., 2004; PANCERI et al., 2013). O pH dos mostos permaneceu estável durante o processo de desidratação e apenas os mostos produzidos com uvas desidratadas 40% apresentaram aumento nos valores de pH, o que pode estar associado com a presença de ácido succínico e acético (Tabela 2) os quais são considerados ácidos fracos (FULEKI et al., 1993; ZHENG et al., 2009).

Tabela 1 - Parâmetros enológicos de mostos e vinhos produzidos com uvas controle e uvas desidratadas 10%, 20%, 30% e 40% de seu peso inicial.

Amostras	SST (°Brix)	pH	Acidez Total (meq L ⁻¹)	Acidez Volátil (meq L ⁻¹)	SO ₂		Etanol %	Açúcar residual (g L ⁻¹ glicose)
					Livre (mg L ⁻¹)	Total (mg L ⁻¹)		
Mosto Controle	20,2 ^a ±0,3	3,6 ^{ab} ±0,1	74,0 ^b ±3,9	-	-	-	-	-
Vinho Controle	-	3,3 ^b ±0,1	98,0 ^c ±3,5	9,0 ^b ±1,7	27,7 ^a ±7,4	167,5 ^a ±7,4	10,5 ^a ±0,2	2,4 ^a ±0,1
Mosto 10%	22,0 ^b ±0,2	3,6 ^c ±0,2	90,7 ^b ±2,3	-	-	-	-	-
Vinho 10%	-	3,6±0,1	88,7 ^d ±2,3	10,6 ^b ±0,5	30,9 ^a ±3,7	75,7 ^d ±3,7	11,9 ^b ±0,2	2,1 ^a ±0,1
Mosto 20%	25,0 ^c ±0,3	3,6 ^c ±0,1	82,0 ^b ±1,0	-	-	-	-	-
Vinho 20%	-	3,5 ^a ±0,1	114,0 ^b ±3,5	11,3 ^b ±0,5	27,7 ^a ±7,4	114,1 ^c ±3,7	13,9 ^c ±0,1	36,7 ^b ±0,2
Mosto 30%	26,8 ^d ±0,3	3,6 ^{bc} ±0,1	92,7 ^b ±1,2	-	-	-	-	-
Vinho 30%	-	3,6 ^c ±0,2	104,0 ^c ±3,5	10,3 ^b ±0,5	21,3 ^a ±1,8	128,0 ^b ±5,5	15,1 ^d ±0,2	40,3 ^c ±0,2
Mosto 40%	32,0 ^e ±0,1	3,7 ^a ±0,1	101,3 ^a ±2,3	-	-	-	-	-
Vinho 40%	-	3,6 ^c ±0,1	128,6 ^a ±2,3	15,6 ^a ±1,1	24,5 ^a ±3,7	109,9 ^e ±3,7	15,9 ^e ±0,1	57,3 ^d ±0,1

Os resultados são as médias de três determinações independentes ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (p≤0,05) entre amostras de mosto (letras minúsculas) e amostras de vinho (letras maiúsculas).

Os parâmetros enológicos dos vinhos (Tabela 1) demonstrou que o teor de etanol foi maior nos vinhos produzidos com uvas desidratadas em relação ao vinho controle; especialmente os vinhos produzidos com uvas desidratadas 30% e 40%. Apesar do elevado teor alcoólico, os vinhos produzidos com uvas desidratadas 20%, 30% e 40%, apresentaram açúcar residual, o que classifica estes vinhos como demi-secos e doces conforme os parâmetros enológicos internacionais (OIV, 2014). O residual de açúcar é um parâmetro importante para os vinhos pois, vinhos naturalmente doces são sensorialmente preferidos pelos consumidores em relação a vinhos doces fortificados (GONZÁLEZ-ÁLVAREZ et al., 2013). O teor de acidez total titulável e o pH foram maiores nos vinhos produzidos com uvas desidratadas em relação a amostra de vinho controle. O aumento da acidez total observado nos vinhos produzidos com uvas desidratadas está provavelmente relacionado com o efeito de concentração causado pelo processo e a presença de ácidos formados durante a fermentação alcoólica, como ácido láctico e acético (Tabela 2), o que resultou também no incremento da acidez volátil destes vinhos. Os resultados da acidez volátil, de anidrido sulfuroso livre e total observados nos vinhos está em conformidade com os padrões de legislação internacionais (OIV, 2014) e valores similares para acidez total e volátil, bem como pH também foram observados em vinhos de uvas desidratadas (PANCERI et al., 2015).

A Tabela 2 apresenta os resultados de ácidos orgânicos dos mostos e vinhos produzidos com uvas Cabernet Sauvignon desidratadas em diferentes percentuais. Conforme os resultados, todos os mostos apresentaram concentrações de ácido tartárico, málico e cítrico, e quando as uvas desidrataram 20%, 30% e 40% de seu peso inicial, ácido succínico também foi quantificado. Ácido acético apenas foi detectado quando as uvas desidrataram 40% de seu peso inicial. Conforme aumentou o percentual de desidratação aplicado às uvas, observou-se um incremento no total de ácidos orgânicos dos mostos, o que resulta em um aumento no valor da acidez total titulável dos mostos (Tabela 1). Resultados semelhantes foram observados em estudos com uvas Cabernet Sauvignon e Merlot desidratadas (PANCERI et al., 2013).

O teor de ácido succínico observado nos mostos de uvas desidratadas 20%, 30% e 40% pode ser justificado pela atividade de leveduras nativas e pela troca do metabolismo aeróbio para anaeróbio da baga (FRANCO et al., 2004). A presença de ácido succínico nos mostos de uvas desidratadas é importante, pois esta substância pode contribuir para o aroma e para as características gustativas dos vinhos produzidos (PANCERI et al., 2015). Apenas no mosto de uva desidratada 40% foi

observado concentrações de ácido acético, e esses teores podem estar associados com o início de uma deterioração microbiológica (levedura e bactéria). Todavia, os teores de ácido acético quantificados estão em conformidade com os limites estabelecidos internacionalmente (OIV, 2014), o que indica que, a desidratação de 30% do peso inicial das uvas, utilizando o processo de desidratação em ambiente controlado, não altera a sanidade das uvas para o processo de vinificação.

Conforme a Tabela 2, concentrações de ácido tartárico, málico, cítrico e succínico foram observadas para todas as amostras de vinho, e os vinhos produzidos com uvas desidratadas 30% e 40% também apresentaram concentrações de ácido láctico e acético. O teor de ácido tartárico observado nos vinhos produzidos com uvas desidratadas foi menor que o observado para seus respectivos mostos. A estabilização a frio aplicada aos vinhos durante a vinificação pode explicar essa redução, pois este processo promove a associação do ácido tartárico com potássio e cálcio, formando sais e precipitando (SOYER et al., 2003; ZERAVIK et al., 2016). O teor de ácido cítrico nos vinhos foi similar ao observado nos mostos e maiores concentrações foram quantificadas nos vinhos produzidos com uvas desidratadas.

Ácido málico foi quantificado em todos os vinhos, e as amostras produzidas com uvas desidratadas 10%, apresentaram as maiores concentrações. O teor de ácido láctico observado nos vinhos produzidos com uvas, desidratadas 30% e 40%, demonstrou a atividade de bactérias lácticas concomitante a fermentação alcoólica. A fermentação alcoólica destes vinhos foi lenta (6-8 dias) em relação ao vinho controle (4 dias) proporcionando o desenvolvimento de bactérias lácticas nativas, as quais são provavelmente responsáveis pelos teores de ácido láctico observados. A concentração de ácido láctico em vinhos tintos contribui para as características sensoriais, reduzindo o gosto ácido e promovendo balanço gustativo nos vinhos (SOYER et al., 2003; PANCERI et al., 2015; ZERAVIK et al., 2016).

Ácido succínico foi observado em todos os vinhos. O ácido succínico é formado pelas leveduras durante a fermentação alcoólica e elevadas concentrações foram observadas nos vinhos produzidos com uvas desidratadas 40%. Os teores elevados de ácido succínico observados nos vinhos produzidos com uvas desidratadas pode estar relacionado com o estresse das leveduras durante a fermentação (açúcar e teor alcoólico) e pelas concentrações formadas durante o processo de desidratação das uvas. Concentrações de ácido succínico já foram observadas em vinhos produzidos com uvas desidratadas e ele contribui para o aroma e acidez do produto (PANCERI et al., 2015).

Tabela 2 - Ácidos orgânicos (g L⁻¹) em mostos e vinhos produzidos com uvas controle (sem desidratação) e uvas desidratadas 10%, 20%, 30% e 40% do seu peso inicial.

	Tartárico	Málico	Cítrico	Lático	Succínico	Acético
Mosto Controle	2,51 ^a ±0,03	2,38 ^e ±0,02	0,31 ^d ±0,02	-	<0,79 ⁱ	<0,075 ^l
Vinho Controle	0,56 ^C ±0,01	0,50 ^B ±0,03	0,29 ^B ±0,02	<0,061 ^l	3,61 ^B ±0,03	<0,010 ^l
Mosto 10%	1,36 ^d ±0,02	3,04 ^d ±0,01	0,34 ^d ±0,01	-	<0,79 ⁱ	<0,075 ^l
Vinho 10%	0,50 ^D ±0,03	4,73 ^A ±0,05	0,35 ^B ±0,02	<0,061 ^l	1,34 ^C ±0,05	<0,010 ^l
Mosto 20%	1,84 ^e ±0,03	3,19 ^e ±0,05	0,41 ^c ±0,01	-	2,38 ^e ±0,03	<0,075 ^l
Vinho 20%	0,45 ^E ±0,01	2,18 ^D ±0,01	0,41 ^B ±0,01	<0,061 ^l	3,65 ^B ±0,11	<0,010 ^l
Mosto 30%	1,32 ^d ±0,02	3,93 ^b ±0,04	0,46 ^b ±0,01	-	2,57 ^b ±0,09	<0,075 ^l
Vinho 30%	0,72 ^B ±0,01	2,58 ^C ±0,01	0,59 ^A ±0,03	0,34 ^B ±0,02	4,51 ^A ±0,21	0,24 ^B ±0,03
Mosto 40%	1,98 ^b ±0,05	4,34 ^b ±0,08	0,60 ^b ±0,02	-	4,83 ^a ±0,09	0,61 ^b ±0,01
Vinho 40%	0,92 ^A ±0,01	2,59 ^C ±0,02	0,65 ^A ±0,09	0,80 ^A ±0,02	1,45 ^C ±0,21	0,93 ^A ±0,09

Os resultados são as médias de três determinações independentes ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (p≤0,05) entre amostras de mosto (letras minúsculas) e amostras de vinho (letras maiúsculas).

^lValores menores que os limites de detecção do método.

Como observa-se na Tabela 2, os vinhos produzidos com uvas desidratadas 30 e 40% apresentaram concentrações de ácido acético. A presença de pequenas concentrações de ácido acético em vinhos é normal pois, é formada durante a fermentação alcoólica, e neste estudo, também está associado com as mudanças causadas durante o processo de desidratação em ambiente controlado. O teor de ácido acético nos vinhos contribui para sua acidez volátil, a qual também foi maior nessas amostras de vinhos (Tabela 1). Esses resultados demonstram que os vinhos produzidos com uvas desidratadas em diferentes percentuais estão em conformidade com os padrões físico-químicos internacionais (OIV, 2014).

2.4 CONCLUSÃO

O processo de desidratação de uvas em ambiente controlado influencia o perfil e concentração de ácidos orgânicos presentes nos mostos e vinhos.

Os mostos e vinhos produzidos com uvas desidratadas apresentaram maiores concentrações de sólidos solúveis totais, acidez total titulável, pH, acidez volátil, etanol e açúcar residual.

A concentração de ácidos orgânicos determinada nos mostos e vinhos está de acordo com os respectivos parâmetros enológicos e a presença de ácido succínico, láctico e acético está relacionada com a presença de leveduras e bactérias nativas, bem como com as trocas metabólicas que ocorrem durante o processo de desidratação.

Os resultados deste estudo demonstram que, o processo de desidratação de uvas em ambiente controlado, modifica a composição de ácidos orgânicos dos mostos e vinhos e preserva a qualidade das uvas para produzir vinhos diferenciados e de elevada qualidade.

CAPÍTULO 3

IMPACTO DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DE UVAS SOBRE A COMPOSIÇÃO FENÓLICA DE VINHOS DURANTE ENVELHECIMENTO EM GARRAFA

Carolina P Panceri^{1,2}, Marilde T. Bordignon-Luiz¹

¹Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Rod. Admar Gonzaga, 1346, Itacorubi, Florianópolis, SC, Brasil.

²Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Campus Urupema. Estrada do Senadinho s/n, Centro, Urupema, SC, Brasil.

Nota: O texto e dados discutidos neste capítulo foram reproduzidos ou adaptados da publicação de autoria de Panceri, C.P. e Bordignon-Luiz, M.T. disponível em Journal of Food Biochemistry, v.41, p.1-11, 2017. DOI: 10.1111/jfbc.12417, reproduzido com permissão da Wiley Online Library.

Note: The text and data discussed in this chapter are reproduced or adapted from the publication authored by Panceri, C.P. e Bordignon-Luiz, M.T., available in Journal of Food Biochemistry, v.41, p.1-11, 2017, DOI: 10.1111/jfbc.12417. Reprinted with permission from Wiley Online Library.

RESUMO

O efeito do processo de desidratação, sobre a composição fenólica de vinhos durante o envelhecimento em garrafa foi avaliado. Vinhos produzidos com uvas Cabernet Sauvignon e Merlot, desidratadas em diferentes percentuais (30% e 40%) sob condições controladas foram analisadas por técnicas espectrofotométricas e cromatográficas durante 22 meses de envelhecimento em garrafa. O perfil fenólico dos vinhos e sua evolução durante o armazenamento foi diferente conforme a variedade de uva e o percentual de desidratação aplicado. Um aumento na concentração de ácidos fenólicos (gálico, protocateico, cumárico) e flavonóis (quercetina, campferol e miricetina), e uma redução nas concentrações antocianinas e flavanois ((+)-catequina e (-)-epicatequina) fora, observadas para todas os vinhos durante o envelhecimento em garrafa. As principais alterações na composição fenólica de todos os vinhos estudados ocorreram entre o 10^o e 13^o mês de armazenamento, porém as alterações observadas nos vinhos produzidos com uvas desidratadas foram menores em relação aos vinhos controle, indicando que o processo de desidratação promove a estabilidade fenólica dos vinhos e permite maiores períodos de armazenamento.

Palavras-chaves: uvas desidratadas; vinho tinto; envelhecimento; composição fenólica; atividade antioxidante.

ABSTRACT

The effect of grapes dehydration on, phenolic profile was evaluated in wines during bottle ageing. Wines produced with Cabernet Sauvignon and Merlot grapes, dehydrated in different percentages (30 and 40%) under controlled conditions, were analyzed by spectrophotometric and chromatographic assays during 22 months of storage. The phenolic profile of the wines and their evolution during bottle ageing was different according to the grape variety and the percentage of dehydration applied. An increase in the concentration of phenolic acids (gallic, protocateic, coumaric) and flavonols (quercetin, campferol, and myricetin) was observed in all samples during bottle ageing, along with a reduction of anthocyanin (delphinidin, malvidin, peonidine, and cyanidin 3-O-glucoside) and flavanols (1)-catechin and (2)-epicatechin). Main changes in the phenolic composition of all wines occurred during the 10th and 13th month, but the changes in wines produced from dried grapes were softer than control wines, indicating that dehydration process improve the wine phenolic stability and permit long periods of ageing for this kind of wines.

PRACTICAL APPLICATIONS

Different wine regions utilize the grape dehydration to produce differentiated and high value added wines. This study provides an overview on the effect of grape dehydration process under controlled conditions on wine phenolic evolution during bottle ageing. The results provide relevant information about the storage time required for this kind of wine to improve its commercialization and consumption.

Keywords: dried grape, polyphenolic content, radical scavenging power, red wine, storage

3.1 INTRODUCTION

Postharvest grape dehydration in a controlled environment is an off-vine dehydration process that improves grape quality and is carried out in various winemaking regions, with the advantage that it is climate-independent (Marquez et al. 2012; Figueiredo-González et al. 2013). The wines produced with dried grapes are known to show high alcohol content and have a distinct phenolic profile and aromatic character (Panceri et al. 2015; Panceri et al. 2016). Marquez et al. (2012) analysed

wines produced with Merlot and Tempranillo grapes that were dried under controlled temperature and, these wines presented a high content of hydroxybenzoic acids, flavan-3-ols, flavonol and total tannin. An elevated concentration of total polyphenol and antioxidant activity was observed in Cabernet Sauvignon and Merlot wines produced with dehydrated grapes (Panceri et al. 2015). Figueiredo-González et al. (2014) demonstrated that sweet wines produced with naturally dried Garnacha grape have low total anthocyanins content.

The different chemical composition of wines produced with dehydrated grapes is mainly due to the effect of dehydration on the primary and secondary metabolism of the grapes. Studies on the metabolic levels have demonstrated that the dehydration process results in a high expression of the genes involved in stress protection mechanisms, which mainly influences the phenolic profile (Zamboni et al. 2008; Bonghi et al. 2012). In addition the wines produced with dehydrated grapes generally show higher phenolic compounds in relation to wines made with fresh grapes because, dehydration generates ruptures in the grape skin, facilitating the extraction of the bioactive compounds during winemaking (Mencarelli et al. 2010; Marquez et al. 2012; Panceri et al. 2015).

The phenolic compounds play a very important role in the composition of wines, the sensory properties of wine are owed to them (Garrido and Borges 2013). The wine phenolic profile (quality and quantity) is strictly correlated with the stability and evolution of the product during the bottle ageing, because these compounds participate in numerous chemical reactions, such as oxidation, degradation, polymerization and copigmentation, influencing the colour, flavour, and degree of astringency of the final wine (Saucier 2010; Garrido and Borges 2013; Marquez et al. 2014).

The evolution of red wine colour is mainly attributed to the anthocyanins reaction to other phenolics and to the progressive formation of more stable pigments, such as pyrananthocyanins (Saucier 2010) during bottle storage. Tannins (flavan-3-ol polymers) are also modified by chemical reactions during bottle storage, and direct or indirect interactions between them and anthocyanins influence the colour of red wines (Saucier 2010). Marques et al. (2014) observed that during the storage of sweet red wines produced with dehydrated grapes, the content of phenolic compounds decreased, but the antioxidant activity remained constant. Factors such as temperature, light incidence, bottle position, oxygen content and time influence the evolution velocity of wines during ageing, but the stability of wines during this period is

mainly related to their initial chemical and phenolic composition (Saucier 2010; Burin et al. 2011; Garrido and Borges 2013).

Considering that the process of dehydration in a controlled environment causes changes in the chemical and phenolic composition of grapes resulting in wines with storage potential, studies that monitor phenolic composition transformations during bottle ageing are important to understand how phenolic compounds evolve and guarantee the quality of these wines over time. The objective of this work was to evaluate the evolution of colour, phenolic profile and antioxidant activity of wines made from dehydrated grapes in different percentages during 22 months of bottle storage.

3.2 MATERIAL AND METHODS

3.2.1 Chemicals

All solvents used in this study were HPLC or analytical grade. The water was obtained with the Milli-Q system of purification (Millipore, Massachusetts, USA). Solvents were filtered prior to analysis in a 0.45- μm PTFE membrane (Millipore, Massachusetts, USA). Standards of all phenolic compounds, ABTS radical [2,2-azino-bis(3 ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)] and Trolox (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid) were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, USA); all standards presented purity >95 %.

3.2.2 Grape, dehydration process and winemaking

Cabernet Sauvignon and Merlot grapes from the town of Tangará, state of Santa Catarina, Brazil (27° 11.026'S, 51° 10.913'W; altitude 970 m; moderately cold climate -Region II by Winkler Index) were manually harvested when the soluble solids content reached 19 ± 1 °Brix.

The grapes were dehydrated according to a patented process (BRPI0804728) in a commercial chamber with a constant temperature of 7 ° C, 35% relative humidity and air flow of 12m³/s. The Cabernet Sauvignon and Merlot grapes remained in the chamber until they lost 30% and 40 % of their initial weight. The dehydration process was developed by a winery in southern Brazil, and it is based on the loss of water from the berry to the outside due to the vapour pressure deficit generated by the low relative humidity of the cold air that circulates around the grape. The percentage of dehydration employed is based on results from previous studies and processes used in other wine regions

(Panceri et al. 2013). Grapes that were not submitted to dehydration were used for the control wine.

The experiment was performed in duplicate with 90 kg of the two grape varieties that were divided into three portions, one for the control samples (no dehydration), one for 30% dehydration and one for 40% dehydration. The control wines were produced with grapes that had not been dehydrated right after the harvest (control samples); whereas the wines elaborated with grapes submitted to the dehydration process were vinified after each grape variety had dehydrated 30% and 40% of their initial weight.

The vinification of the control and dehydrated grapes was performed in duplicate and involved the manual selection of grapes, destemming and crushing, and the addition of sulfur dioxide (100 mg kg^{-1}) and pectinolytic enzyme (Lafaze Fruit®, 30 mg kg^{-1}). The yeast species *Saccharomyces cerevisiae* (Zymaflore RX60, 250 mg kg^{-1}) was added to the musts to start the alcoholic fermentation process. The maceration was carried out simultaneously with the alcoholic fermentation for 5 days. After the alcoholic fermentation finished, the wines were kept in tanks so spontaneous malolactic fermentation could occur. The wines were then cold-stabilized and clarified with a bentonite solution (Bentogram®, 15 g hL^{-1}). The free SO_2 content was adjusted to 30 mg L^{-1} and the wines were bottled in classic green (dark green) bottles with natural cork.

The Cabernet Sauvignon samples were coded as CS0, CS3 and CS4 to represent the wines from the control, 30% dehydrated and 40% dehydrated grapes, respectively, and the corresponding Merlot samples were coded as M0, M3 and M4.

After 70 days of being bottled, the wine samples were opened and analysed (T0). For the bottle ageing analysis, the wine bottles were horizontally kept in the dark, with the wine in constant contact with the cork, under controlled temperature ($18 \text{ }^\circ\text{C}$). Samples were opened and analysed in intervals of 2 or 3 months during the 22 months of storage (T2, 2 months aged; T4, 4 months aged; T6, 6 months aged; T8, 8 months aged; T10, 10 months aged; T13, 13 months aged; T16, 16 months aged; T19, 19 months aged; T22, 22 months aged).

3.2.3 Oenological Parameters

The classic oenological parameters were carried out with wines obtained from dehydrated grapes in different degrees according to the International Organisation of Vine and Wine (2012). Analysis of pH

(pH meter 220 MP Mettler-Toledo), total acidity (g tartaric acid L⁻¹), volatile acidity (g acetic acid L⁻¹), alcohol content (% vol.) and residual sugar (g L⁻¹ glucose) were performed.

3.2.4 Spectrophotometric analysis

All the main phenolic families were determined in a UV-Vis spectrophotometer (Hitachi U2010, CA, USA). Wines were analysed regarding their total polyphenol content (mg L⁻¹ gallic acid; Singleton and Rossi 1965), non-polymerized and polymerized polyphenols (mg L⁻¹ catechin; Paronetto 1977), total flavanols (mg L⁻¹ catechin; Arnous et al. 2002), total monomeric anthocyanin (mg L⁻¹ malvidin-3-glucoside; Giusti and Wrolstad 2001) and the contents of monomeric, polymeric and copigmented anthocyanins (Levengood and Boulton 2004). The intensity of the colour was determined by sum of absorbance measurements at 420, 520 and 620 nm (Glories 1984). The antioxidant activity *in vitro* was evaluated using a free radical capture method according to Re et al. (1999) using the ABTS radical (2,2-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline) -6-sulphonic acid) and the results were expressed in mMol TEAC L⁻¹ (antioxidant activity equivalent to Trolox).

3.2.5 Chromatographic analysis

Individual phenolic compounds were determined using a Shimadzu (Kyoto, Japan) liquid chromatograph, with a vacuum degasser (DGU-14A), quaternary pump LC-10AT, UV-Vis detector (SPDM20A) and manual injector with a 20 µL loop, using a LC Solution software (CBM-20A). A C18 reversed-phase (Shimadzu, Kyoto, Japan) column (4.6 mm x 250 mm, 5 µm particle size) and guard column (4.6 mm x 12.5 mm) were used for the chromatographic separation.

For the determination of the individual polyphenol compounds, the wines were subjected to liquid-liquid extraction and the separation of the phenolic compounds was carried out according to the methods described by Burin et al. (2014). The mobile phase A was water:acetic acid (98:2 mL:mL) and mobile phase B was water:acetic acid:acetonitrile (58:2:40 mL:mL:mL). The gradient elution conditions were: 0%-80% solvent B for 55 min and 80%-100% B for 15 min. The flow rate was 0.9 mL min⁻¹ and the detection was carried out at 280 nm for flavanol, 320 nm for cinnamic acids and 360 nm for flavonol. For hydroxybenzoic acids the mobile phase A was water:acetic acid (98:2

mL:mL) and mobile phase B was 20% of mobile phase A with 80% of methanol. The elution were carried out applying a linear gradient: 0%-30% solvent B for 35 min, 30%-60% B for 5 min, and 60% of B maintained for 2 min. The flow rate was 1.0 mL min⁻¹, with detection at 280 nm for all compounds. The anthocyanins monoglycosides (malvidin, cyanidin, delphinidin and peonidin) were determined according to the method described by Revilla et al. (1999). The mobile phase consisted of water:formic acid (90:10 mL:mL) (A) and water:methanol:formic acid (45:45:10 mL:mL:mL) (B). The elution gradient used was: 35%-95% B for 20min, 95%-100% B for 5min, 100%-35% B for 5min, 35% solvent B and the last 5min was used to condition the column for the next run. The flow rate was 0.8 mL min⁻¹ with detection at 520 nm.

The identification and quantification of individual phenolic compounds was carried out through comparison of their retention times with the respective standards and the matrix-matched curve.

3.2.6 Statistical analysis

All analyses were carried out in triplicate and results are expressed as mean values \pm standard deviation. The analysis was carried out using the STATISTICA v. 6.0 (2001) (StatSoft Inc., Tulsa, USA) software program. One-way ANOVA was carried out, and the significant differences were determined through Tukey test ($p < 0.05$).

3.3 RESULTS AND DISCUSSION

The wines were analysed after the bottling (T0) for oenological parameters, and the samples produced with dehydrated grapes had higher total acidity, volatile acidity and alcohol content than the control samples (Table 1). Panceri et al. (2013) observed that the water activity (A_w) of the berries decreases during the process of grape dehydration under controlled environment, causing a concentration effect on the total soluble solids and organic acids of the must, resulting in wines more alcoholic and acidic. The concentration effect caused by the dehydration process is based on the water loss from the grape berry to the external environment due to the vapour pressure deficit generated by the low humidity of the air, and the temperature used can affect the speed of this process (Mencarelli et al. 2010).

Table 1 - Physicochemical parameters of Cabernet Sauvignon and Merlot wines obtained from 0%, 30% and 40% dehydrated grapes after bottling (T0).

	Cabernet Sauvignon				Merlot			
	CS0	CS3	CS4	M0	M3	M4		
Alcohol content (% vol)	10.53±0.05 ^a	13.03±0.15 ^b	17.53±0.05 ^c	10.27±0.25 ^a	14.17±0.15 ^b	17.17±0.11 ^c		
pH	3.43±0.05 ^a	3.62±0.05 ^b	3.67±0.05 ^c	3.40±0.05 ^a	3.49±0.05 ^b	3.53±0.05 ^c		
Residual sugar (g L ⁻¹ glucose)	2.11±0.01 ^a	2.10±0.02 ^a	2.42±0.02 ^b	1.87±0.02 ^a	2.68±0.03 ^b	3.01±0.03 ^c		
Total acidity (g L ⁻¹ tartaric acid)	4.32±0.15 ^a	6.78±0.38 ^b	8.79±0.06 ^c	6.08±0.33 ^a	7.18±0.27 ^b	7.93±0.02 ^c		
Volatile acidity (g L ⁻¹ acetic acid)	0.70±0.22 ^a	1.04±0.24 ^a	1.00±0.17 ^a	0.85±0.12 ^b	0.65±0.05 ^a	0.78±0.01 ^{ab}		
Free sulphur dioxide (mg L ⁻¹)	35.46±3.60 ^c	27.63±1.45 ^b	12.70±0.17 ^a	37.66±1.27 ^b	12.70±0.55 ^a	12.60±0.26 ^a		
Total sulphur dioxide (mg L ⁻¹)	74.80±1.74 ^b	43.80±4.91 ^a	44.70±1.10 ^a	101.73±2.40 ^b	48.23±1.16 ^a	43.53±0.55 ^a		

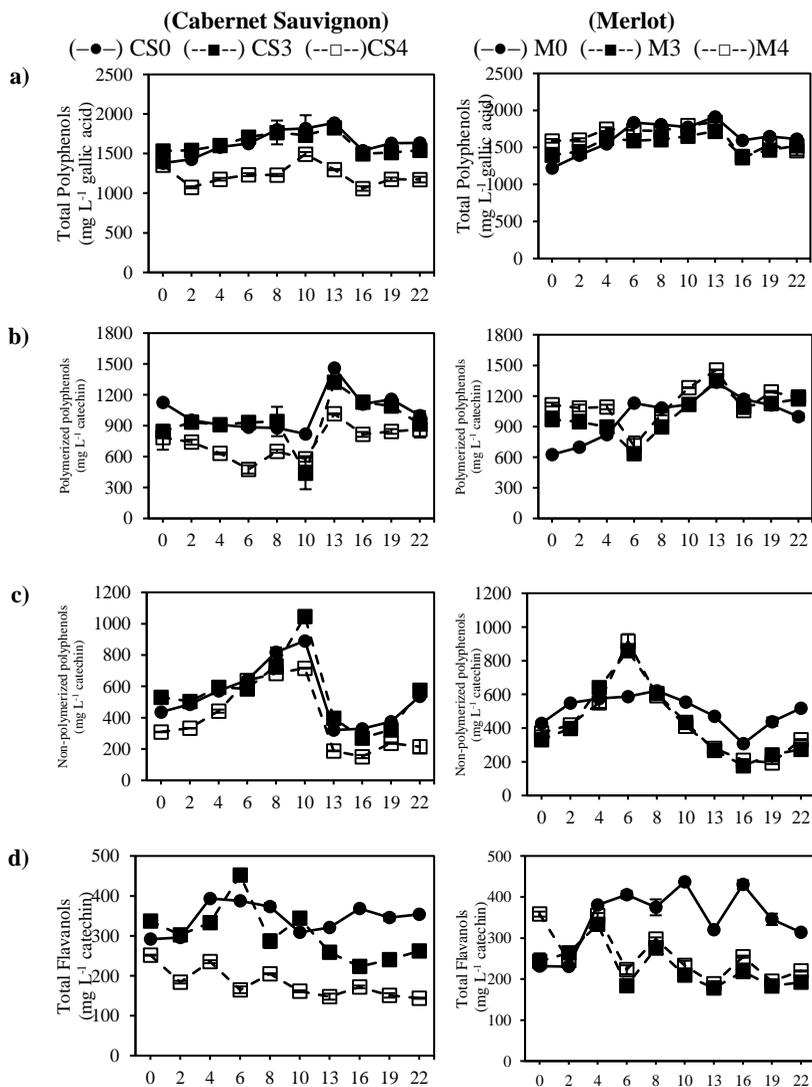
Results are expressed as mean values ± standard deviation of a triplicate for each wine replicate. Different letters in the same line represent significant differences, according to the Tukey test ($p < 0.05$), between samples of the same variety.

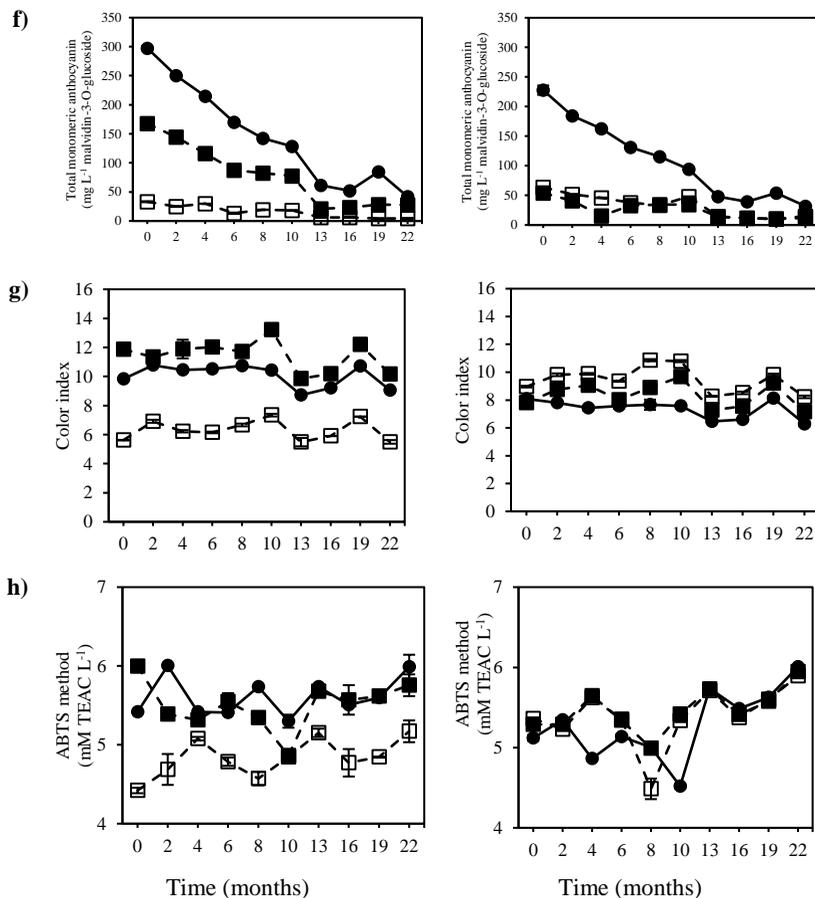
3.3.1 Polyphenols content, colour parameters and antioxidant activity

The evolution of the main families of phenolic compounds, colour index and antioxidant activity of wines produced with dehydrated grapes in different percentages during bottle ageing is presented in Fig 1 and also is given in Supplementary data. The contents of total polyphenols (Fig. 1 a) determined at time zero (T0) was observed to be higher in the CS3, M3 and M4 wines (1532.3, 1397.9 and 1588.5 mg L⁻¹ gallic acid respectively) in relation to control samples (CS0 1380.3 mg L⁻¹ gallic acid and M0 1220.7 mg L⁻¹ gallic acid). The total polyphenol content increased throughout the bottle ageing, especially in wines produced with control grapes and 30% dehydrated grapes (T22, 1171.84-1637.23 mg L⁻¹ gallic acid), and the highest concentrations were observed between the 8th and 13th month of ageing. During the bottle storage period, different reactions such as hydrolysis, polymerization, copigmentation and oxidation can occur simultaneously, causing oscillations in the total phenolic composition of the wine (Saucier 2010; Garrido and Borges 2013).

Hydrolysis and polymerization reactions during bottle ageing are evidenced by the results obtained in the analyses of polymerized and non-polymerized polyphenols (Fig.1 b, c). Cabernet Sauvignon and Merlot wines were observed to have different initial contents (T0) of polymerized polyphenols, according to the variety and percentage of dehydration applied to the grapes (625.9-1125.6 mg L⁻¹ catechin) and during the first 10 months of bottle ageing the hydrolysis reactions prevailed, resulting in the reduction of polymerized polyphenols (T10 438.1-1025.3 mg L⁻¹ catechin) and an increase in the content of non-polymerized polyphenols. Because of the hydrolysis reactions, the high levels of free polyphenols in the wine favoured the start of polymerization reactions, which is observed from the T8 and T13 for Merlot and Cabernet Sauvignon wines respectively. The flavanols compounds, mainly catechin, epicatechin and their gallate forms, are highly reactive and participate actively in the polymerization and copigmentation reactions during wine ageing (Saucier 2010; Marquez et al. 2014). As shown in Fig. 1 d, there was a constant oscillation in the total flavanol content during bottle storage of wines and at the end of the storage period (T22) the control wines presented higher total flavanol contents (314.1-354.1 mg L⁻¹ catechin) than the wines produced with dehydrated grapes (143.9-262.1 mg L⁻¹ catechin).

Figure 1. Evolution of the main phenolic families, colour index and antioxidant activity of Cabernet Sauvignon and Merlot wines during 22 months of ageing in bottle.





After bottling (T0), Cabernet Sauvignon and Merlot wines produced with 30% and 40% dehydrated grapes presented lower concentrations of total monomeric anthocyanins (Fig. 1 e; 33.2-167.7 mg L⁻¹ malvidin-3-O-glucoside) than control wines (227.7-297.5 mg L⁻¹ malvidin-3-O-glucoside). During bottle storage (T0 to T22), the total monomeric anthocyanins content was decreased in all wine samples. The decrease in total monomeric anthocyanins content was more pronounced until T13 time ageing for all wines (6.2-61.4 mg L⁻¹ malvidin-3-O-glucoside), remaining stable or presenting a small increase until the end of the storage period (T22).

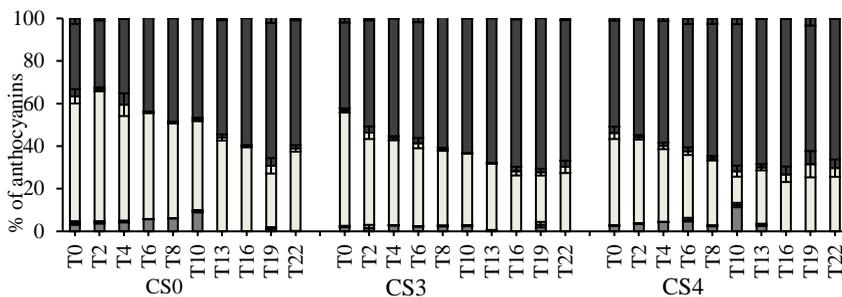
Fig. 2 show the percentage of monomeric, polymeric and copigmented anthocyanins from the wines during the bottle ageing.

During the storage period, the percentage of monomeric anthocyanins decreased (from 37.2-59.6 to 24.7-38.2%) while the polymeric anthocyanins increased (from 35.2-61.8 to 60.2-75.0%). The percentage of copigmented anthocyanins was low (T0, 0.3-15.4%) in relation to the monomeric and polymeric forms, and reduced drastically from T13 (0.0-8.6%). The reduction of the percentage of copigmented anthocyanins, especially from the 9th month of ageing and the increase in the percentage of polymerized anthocyanins, was also evidenced in a study conducted by Hermosin-Gutierrez et al. (2005) using Cabernet Sauvignon, Cencibel and Syrah wines. The authors explain that this reduction in the percentage of copigmented anthocyanins may be related to the reduction of cofactors for pigmentation such as hydroxycinnamic acids and flavonols.

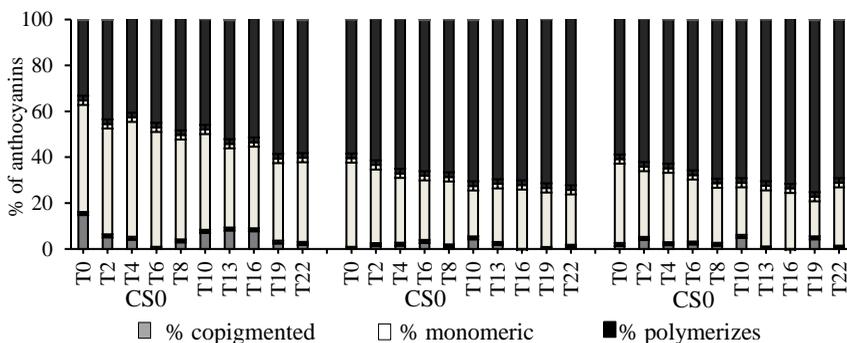
Anthocyanins and their reactions with other phenolic compounds and the formation of pigmented polymers during ageing significantly influence the appearance of the product, because they change the wine colour (Saucier 2010; Garrido and Borges 2013; Marquez et al. 2014). As shown in Fig. 1 f, the colour index of the wines produced with control and dehydrated grapes, fluctuated during the bottle storage period, and the lowest colour index was observed between storage time T13 and T16 (5.6-10.2).

Figure 2. Evolution of the percentage of monomeric, polymeric and copigmented anthocyanins of Cabernet Sauvignon and Merlot control wines (CS0, M0) and wines from 30% dried grapes (CS3, M3) and 40% dried grapes (CS4, M4) during 22 months of ageing in bottle.

a) Cabernet Sauvignon



b) Merlot



The antioxidant activity of the wines was determined *in vitro* by the ABTS method which measures the antioxidant capacity of the wine to capture free radicals through the electron transfer pathway. As shown in Fig. 1 g, the antioxidant activity after bottling (T0) was higher in wines produced with dehydrated grapes (CS3, M3, M4: 6.0, 5.3, 5.4 mM TEAC L⁻¹, respectively) than the control wines (CS0, M0: 5.4, 5.1 mM TEAC L⁻¹ respectively). During the bottle ageing, the antioxidant activity oscillated, and at the end time (T22) the wines presented antioxidant activity significantly higher than T0, except for CS3 sample (T22: 5.17 mM TEAC L⁻¹). The antioxidant activity of the wines is

related to the total phenolic composition as well as to the profile of individual phenolic compounds and to the synergism between these compounds (Fernández-Mar et al. 2012). Studies have shown that during the bottle ageing of white and red wines, the antioxidant activity may increase due to the increase in total polyphenol contents and due to the formation of polymerized compounds, which also have the capacity to inactivate free radicals (Burin et al. 2011; Ferreira-Lima et al. 2013; Ferreira-Lima et al. 2016).

3.3.2 Individual phenolic compounds evolution

The evolution of the individual phenolic compounds during the bottle ageing of Cabernet Sauvignon and Merlot wines produced with dehydrated grapes in different percentages is presented in graphic form (Fig. 3) and also is given in Supplementary data.

Figure 3. Evolution of the individual phenolic compounds (mg L^{-1}) of Cabernet Sauvignon and Merlot wines during 22 months of ageing in bottle.

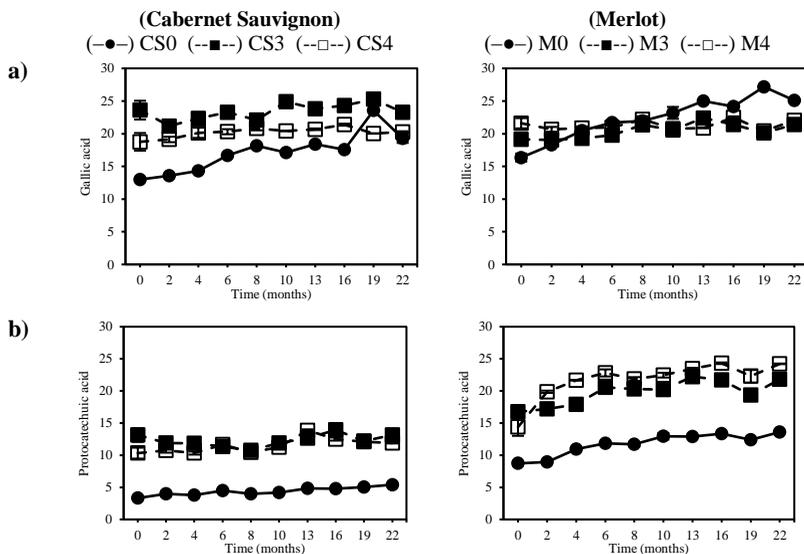


Figure 3. continuação

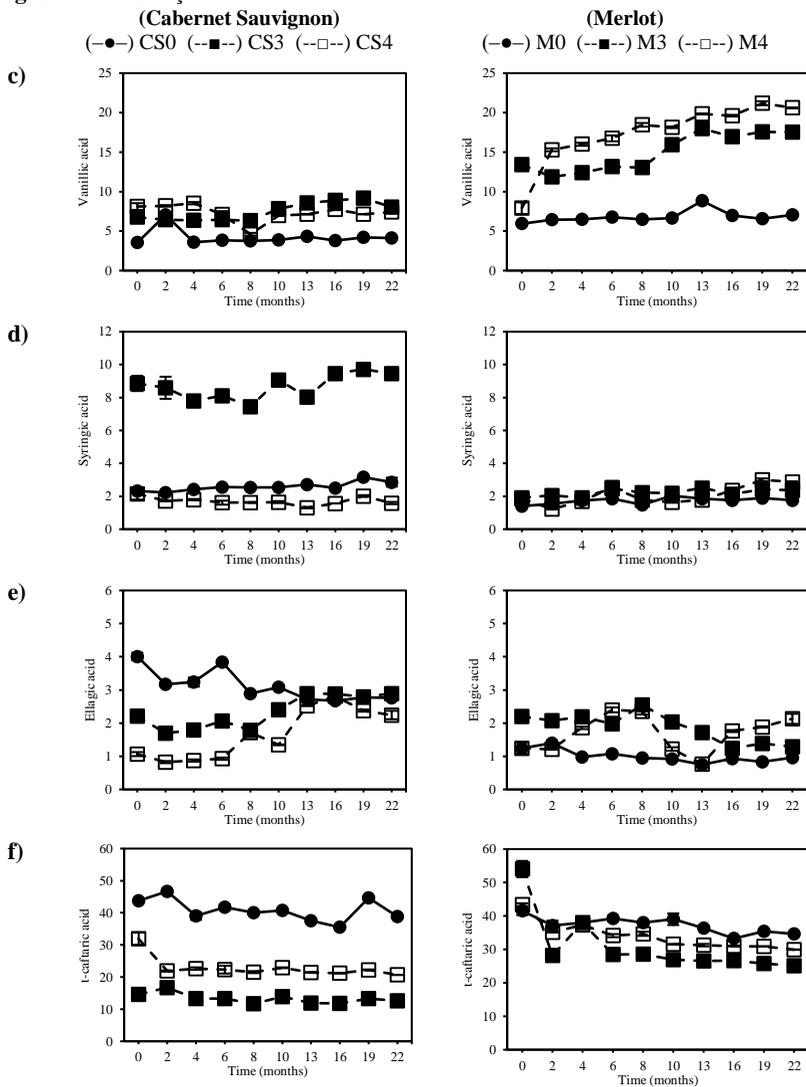


Figure 3. continuação

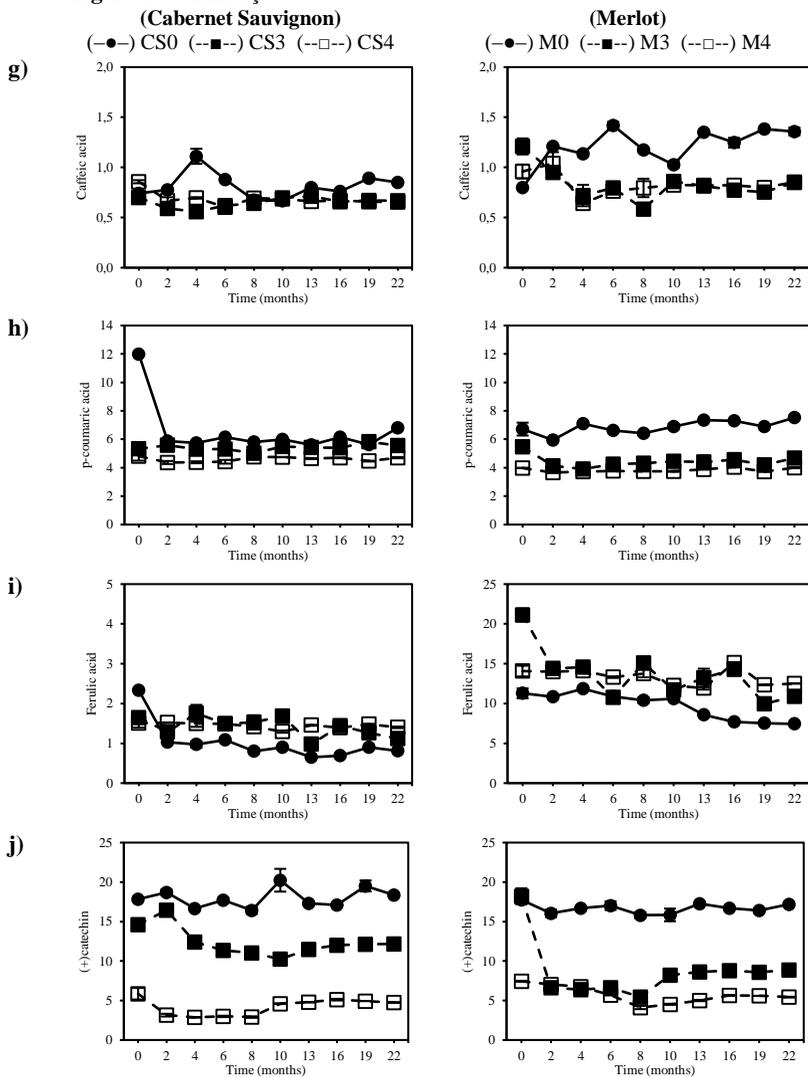
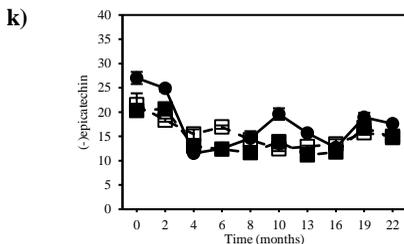


Figure 3. continuação

(Cabernet Sauvignon)

(—●—) CS0 (—■—) CS3 (—□—) CS4



(Merlot)

(—●—) M0 (—■—) M3 (—□—) M4

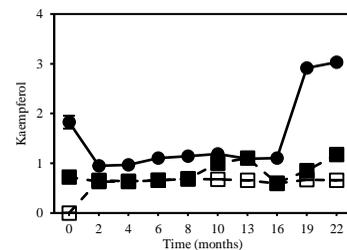
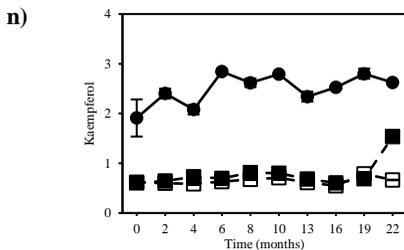
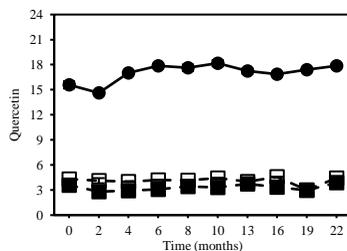
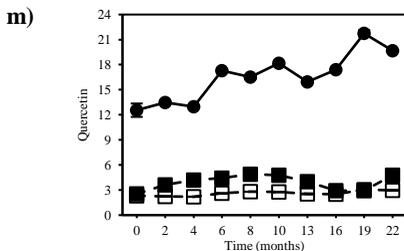
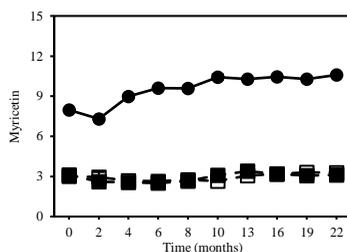
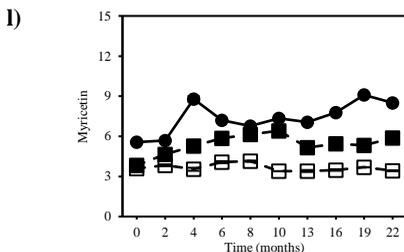
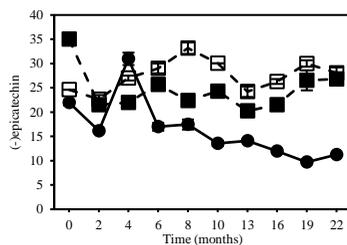
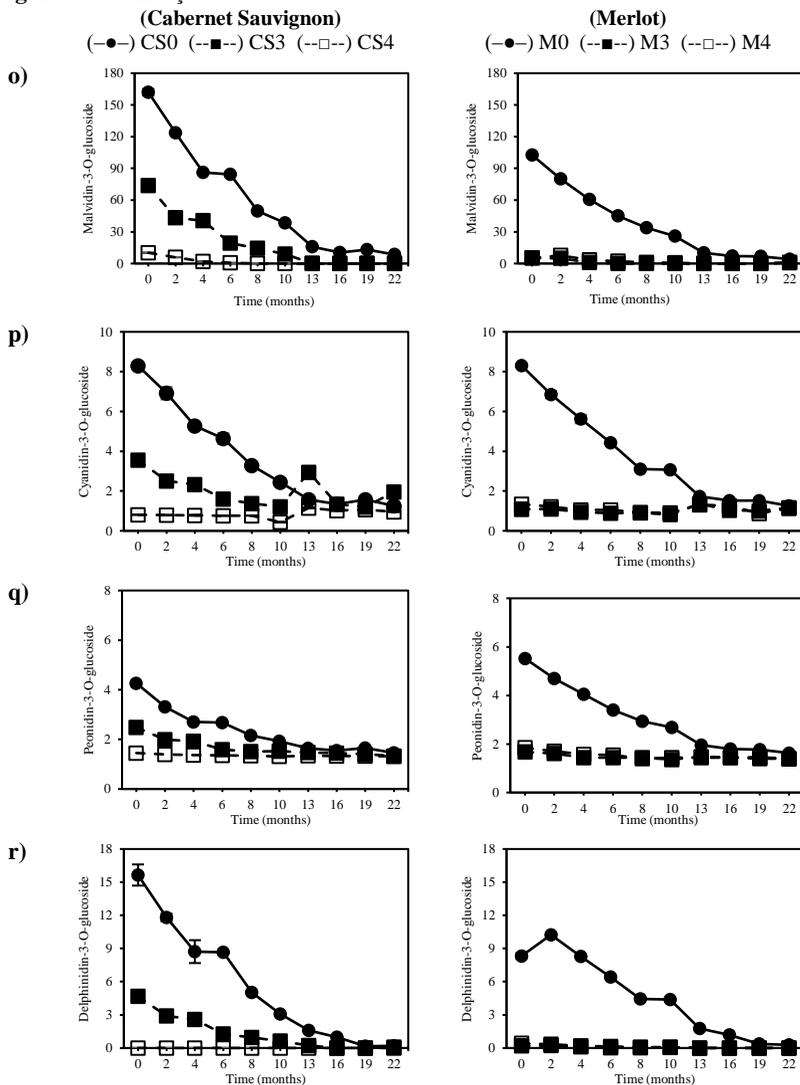


Figure 3. continuação



The Cabernet Sauvignon and Merlot wines produced with dehydrated grapes (CS3, CS4, M3 and M4) had higher concentrations of gallic, protocateic and vanillic acids (Fig. 3 a, b, and c) in relation to

control wines (CS0 and M0) after the filling (T0). During bottle ageing period, an increase in the contents of the main hydroxybenzoic acids was observed, especially for wines produced with the Merlot variety. The evolution of hydroxybenzoic compounds during bottle storage can be influenced by the grape variety as evidenced by the studies of Hermosín-Gutiérrez et al. (2005), Burin et al. (2011) and Ferreira-Lima et al. (2013). Figueiredo-González et al. (2014) also observed increased in gallic, protocateic, vanillic and syringic acids content during storage of sweet red wines (Garnacha Tintorera). The observed increase in the content of hydroxybenzoic acids agrees with the study carried out by Hermosín-Gutiérrez et al. (2005), where gallic acid content increased in red wines (Cabernet Sauvignon, Cencibel and Syrah) during 18 months of storage. Oliveira et al. (2015) also observed an increase in the content of syringic acid during forced aging process of Port wines. The increase in the hydroxybenzoic content during bottle storage can be attributed to the hydrolysis of other wine compounds, because when these compounds are esterified they form benzoic acid derivatives, such as the hydrolysis of gallic tannins, which generates gallic acid, to the same degree that the cleavage of malvidin-3-O-glucoside can form phenolic acids such as the syringic acid (Ferreira-Lima et al. 2013; Figueiredo-González et al. 2014; Oliveira et al. 2015).

The dehydration process influenced the wine hydroxycinnamic acids concentrations (Fig. 3 f, g, h and i). The wines CS4, M3 and M4 presented higher contents of trans-caftaric and caffeic acids, after bottling (T0) in relation to control wines. The wines produced with dehydrated grapes (CS3, CS4, M3 and M4) showed a significantly reduction in the trans-caftaric, caffeic and ferulic acids contents during bottle ageing. The reduction in the content of hydroxycinnamic compounds during wine storage has already been observed in other studies and, may be related to slow hydrolysis reactions and formation of the corresponding free acids. In addition, polymerization reactions between free hydroxybenzoic acids and anthocyanins could form compounds such as hydroxyphenyl-pyranoanthocyanins (pinotins), or even due to their participation in copigmentation reactions (Marquez, et al. 2013; Oliveira et al. 2015; Ferreira-Lima et al. 2016). According to Fig. 3 h, the contents of p-coumaric acid remained stable during bottle ageing, presenting small increase at the end of the period in the CS3, M0 and M4 samples (from 5.32-6.72 mg L⁻¹ in T0 to 5.56-7.52 mg L⁻¹ in T22). The increase in p-coumaric acid concentration may be related to the degradation of the coumaroil anthocyanins, releasing the free p-coumaric acid forms, as observed by Marquez et al. (2014) in red wines

(Merlot, Syrah and Tempranillo) produced with dehydrated grapes and stored for 12 months.

Flavanols compounds are extremely important in wine composition, because they are directly related to wine appearance and taste, as they influence the colour and astringency (Alén-Ruiz et al. 2009). As shown in Fig. 3 j, the CS3, CS4, M3 and M4 samples presented lower initial (+)-catechin content (T0) than the control samples. During bottle ageing all wines analysed showed a significant reduction in the (+)-catechin and (-)-epicatechin contents (from 3.2 to 51.3 %), except for the M4 wine that showed an increase in the epicatechin content (Fig. 3 k). The observed reduction in the (+)-catechin and (-)-epicatechin contents during wine bottle aging is probably due to the high reactivity of these compounds, mainly due to their participation in reactions of oxidation, polymerization, condensation and copigmentation with anthocyanins forming more stable pigments (Alén-Ruiz et al. 2009; Saucier 2010). The presence of stable pigments derived from pyranantoantocyanins have already been described on wines produced with dehydrated grapes by Marquez et al. (2014) and, during bottle ageing the flavanols are involved in the formation of pyranoanthocyanin and methylnmethine adducts such as oligomers of catechin, vitisin A and visitin B (Marquez et al. 2013; Marquez et al. 2014). Thus, the oscillation and difference of the (+)-catechin and (-)-epicatechin contents in control wines and wines produced with dehydrated grapes is the balance between polymerization reactions and depolymerization of these compounds with other phenolics (Alén-Ruiz et al. 2009).

The wines CS0 and M0 presented initial contents (T0) of flavonols, myricetin, quercetin and kaempferol higher than the wines produced with dehydrated grapes (Fig. 3 l, m and n). During bottle storage period, control wines and wine from dried grapes showed an increase in individual flavonols, mainly for quercetin (from 2.33-15.59 to 2.98-19.66 mg L⁻¹). Other studies have already demonstrated an increase in flavonol content during bottle ageing, a result associated with the hydrolysis of glycosylated forms to aglycone forms, as evidenced by Alén-Ruiz et al. (2009) and Marquez et al. (2014). Red wines produced with dehydrated grapes (Merlot, Syrah and Tempranillo) also showed an increase in the levels of quercetin, myricetin and kaempferol throughout the first 9 months of storage (Marquez et al. 2014).

According to Fig. 3, o, p, q and r, all wines showed a higher concentration of malvidina-3-O-glucoside (5.10-162.05 mg L⁻¹) in

relation to the other quantified anthocyanin (0.81-15.65 mg L⁻¹) after bottling (T0) and the highest levels were observed in the control wines (CS0 and M0). The percentage of dehydration significantly affected the anthocyanin profile of the wines according to the grape variety, and the CS4, M3 and M4 samples presented the lowest content of individual anthocyanins in T0 and, the anthocyanins monoglycosides presented a constant decrease in their contents during bottle ageing. Among the anthocyanins analysed, delphinidin-3-O-glucoside presented a low initial concentration (T0) in the CS3, CS4, M3 and M4 samples and was rapidly degraded during bottle ageing, so that its quantification was hindered from time T16 for sample CS3 and from time T4 for M3 and M4 samples, and was not able to be detected in the CS4 sample. The rapid degradation of delphinidin-3-O-glucoside is related to its molecular structure, seeing that it has a 1,2,3-trihydroxybenzene ring and therefore oxidizes more rapidly in relation to the anthocyanins, which have a higher degree of methylation (Oliveira et al. 2015).

The reduction of the individual monomeric anthocyanins contents is in agreement with the results observed through the spectrophotometric analyses (Fig. 1, e). In addition, the reduction of monomeric anthocyanins and flavanol compounds (Fig. 3, j and k) shows that, during bottle ageing, free anthocyanins participate in several reactions with the other phenolic compounds mainly through polymerization, which reduces their monomeric forms and generates new derived pigments, such as vitisins, pinotins and flavanyl-pyranoanthocyanins of greater stability (Marquez et al. 2013). The decrease in the content of individual monomeric anthocyanins during bottle ageing was also observed by Burin et al. (2011) in Cabernet Sauvignon wines stored for 11 months and by Marquez et al. (2014), in Merlot, Syrah and Tempranillo wines produced with grapes dehydrated under controlled conditions during 12 months of ageing.

The results of the individual phenolic composition demonstrated that the dehydration process of the grapes affected the initial phenolic profile of the wines, although the evolution during bottle ageing was similar to that observed in the control wines (without dehydration grapes). The mainly differences in the evolution of wines produced with dehydrated grapes was that the changes in phenolic concentrations was softer than in control wines, which demonstrates wine phenolic composition equilibrium and your stability for long periods in bottle.

3.4 CONCLUSIONS

The evolution of the phenolic composition of wines produced from dehydrated grapes showed that the process used, the percentage of dehydration applied and the variety influenced the initial phenolic profile (T0). During bottle ageing, a reduction in the content of phenolic compounds, mainly anthocyanins and flavanols, and an increase in the content of phenolic acids (gallic, protocatechuic, p-coumaric) and flavonols (quercetin, kaempferol and myricetin) was observed for control and wines produced with dried grapes. The reduction of anthocyanins associated with the decrease in (+)-catechin and (-)-epicatechin contents evidences the traditional evolution of the wines and the formation of more stable pigments for all wines studied. The main changes in the phenolic compounds during bottle storage were observed between the 10th and 13th month of storage, but the oscillations in the concentration of phenolic composition was softer in wines produced from dehydrated grapes indicating that these wines are more stable and could be aged for long periods. The changes in phenolic concentrations during the wine bottle ageing, shows how complex the chemical reactions are in this period, and further studies with wines from dried grapes are being conducted in order to test different mathematical models for better understanding the velocity of the transformation of phenolic compounds during bottle ageing and the influence in wine sensory aspects.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the following Brazilian governmental agencies for their financial support: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (MCT/CNPQ N°14/2012), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior and Fundação de Apoio à Pesquisa Científica e Tecnológica do Estado de Santa Catarina (TR2012000475). We also would like to thank the partner winery for all assistance and support during this research.

3.5 REFERENCES

Alén-Ruiz, F., García-Falcón, M.S., Pérez-Lamela, M.C., Martínez-Carballo, E. & Simal-Gándar, J. (2009). Influence of major polyphenols on antioxidant activity in Mencía and Brancellao red wines. *Food Chemistry*, 113, 53-60.

Arnous, A., Makris, D.P. & Kefalas, P. (2002). Correlation of pigment and flavanol content wine antioxidant properties in selected aged

regional wines from Greece. *Journal of Food Composition and Analysis*, 15, 655-665.

Bonghi, C., Rizzini, F.M., Gambuti, A., Moio, L., Chkaiban, L. & Tonutti, P. (2012). Phenol compound metabolism and gene expression in the skin of wine grape (*Vitis vinifera* L.) berries subjected to partial postharvest dehydration. *Postharvest Biology and Technology*, 67, 102-109.

Burin, V.M., Costa, L.L.F., Rosier, J.P. & Bordignon-Luiz, M.T. (2011). Cabernet Sauvignon wines from two different clones, characterization and evolution during bottle ageing. *LWT - Food Science and Technology*, 44, 1931-1938.

Burin, V.M., Ferreira-Lima, N.E., Panceri, C.P. & Bordignon-Luiz, M.T. (2014). Bioactive compounds and antioxidant activity of *Vitis vinifera* and *Vitis labrusca* grapes: Evaluation of different extraction methods. *Microchemical Journal*, 114, 155-163.

Fernández-Mar, M.I., Mateos, R., García-Parrilla, M.C., Puertas, B. & Cantos-Villar E. (2012) Bioactive compounds in wine: Resveratrol, hydroxytyrosol and melatonin: A review. *Food Chemistry*, 130, 797-813.

Ferreira-Lima, N.E., Burin, V.M., Caliar, V. & Bordignon-Luiz M.T. (2016). Impact of Pressing Conditions on the Phenolic Composition, Radical Scavenging Activity and Glutathione Content of Brazilian *Vitis vinifera* White Wines and Evolution During Bottle Ageing. *Food and Bioprocess Technology*, DOI 10.1007/s11947-016-1680-7.

Ferreira-Lima, N.E., Burin, V.M. & Bordignon-Luiz, M.T. (2013). Characterization of Goethe white wines: influence of different storage conditions on the wine evolution during bottle aging. *European Food Research and Technology*, 237, 509-520.

Figueiredo-González, M., Cancho-Grande, B. & Simal-Gándara, J. (2013). Effects on colour and phenolic composition of sugar concentration processes in dried on or dried-off vine grapes and their aged or not natural sweet wines. *Trends in Food Science & Technology*, 31, 36-54.

Figueiredo-González, M., Cancho-Grande, B., Simal-Gándara, J., Teixeira, N., Mateus, N. & De Freitas, V. (2014). The phenolic chemistry and spectrochemistry of red sweet wine-making and oak-aging. *Food Chemistry*, 152, 522-530.

Garrido, J. & Borges, F. (2013). Wine and grape polyphenols - A chemical perspective. *Food Research International*, 54, 1844-1858.

Glories, Y. (1984). La couleur des vins rouges. *Connaissance Vigne Vin*, 18, 253-271.

Giusti, M. & Wrolstad, R.E. (2001). Anthocyanins: characterization and measurement with UV-visible spectroscopy, In: Wrolstad, R.E. *Current protocols in food analytical chemistry*. New York: John Wiley & Sons Inc, 1.2. 1-13.

Hermozín-Gutierrez, I., Lorenzo, E.S.P. & Espinosa, A.V. (2005). Phenolic composition and magnitude of copigmentation in young and shortly aged red wines made from the cultivars, Cabernet Sauvignon, Cencibel, and Syrah. *Food Chemistry*, 92, 269-283.

Levengood, J. & Boulton, R. (2004). The Variation in the Color due to Copigmentation in Young Cabernet Sauvignon Wines. In: *Red Wine Color*. American Chemical Society: Washington, 314.

Marquez, A., Serratos, M.P., Lopez-Toledano, A. & Merida, J. (2012). Colour and phenolic compounds in sweet red wines from Merlot and Tempranillo grapes chamber-dried under controlled conditions. *Food Chemistry*, 130, 111-120.

Marquez, A., Serratos, M.P. & Merida, J. (2014). Influence of bottle storage time on colour, phenolic composition and sensory properties of sweet red wines. *Food Chemistry*, 146, 507-514.

Marquez, A., Serratos, M.P. & Merida, J., (2013). Pyranoanthocyanin Derived Pigments in Wine: Structure and Formation during Winemaking. *Journal of Chemistry*, 1-15.

Mencarelli, F., Bellincontro, A., Nicoletti, I., Cirilli, M., Muleo, R. & Corradini, D. (2010). Chemical and Biochemical Change of Healthy

Phenolic Fractions in Winegrape by Means of Postharvest Dehydration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 7557-7564.

Office International de la Vigne et du Vin, (2012). Compendium of international methods of wine and must analysis (Vol. 1-2). <http://www.oiv.int/public/medias/5122/compendium-2017-en-vol1.pdf>. Accessed 16 January 20017.

Oliveira, C.M., Barros, A.S., Ferreira, A.C.S. & Silva, A.M.S. (2015). Influence of the temperature and oxygen exposure in red Port wine: A kinetic approach. *Food Research International*, 75, 337-347.

Panceri, C.P., Burin, V.M., Caliari, V., Amboni, R.D.M.C. & Bordignon-Luiz, M.T. (2016). Aromatic character of Cabernet Sauvignon and Merlot wines produced with grapes dried under controlled conditions. *European Food Research and Technology*, DOI 10.1007/s00217-016-2774-1.

Panceri, C.P., De Gois, J.S., Borges, D.L.G. & Bordignon-Luiz, M.T. (2015). Effect of grape dehydration under controlled conditions on chemical composition and sensory characteristics of Cabernet Sauvignon and Merlot wines. *LWT - Food Science and Technology*, 63, 228-235.

Panceri, C.P., Gomes, T.M., De Gois, J.S., Borges, D.L.G. & Bordignon-Luiz, M.T. (2013). Effect of dehydration process on mineral content, phenolic compounds and antioxidant activity of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes. *Food Research International*, 54, 1343-1350.

Paronetto L. (1977). *Polifenoli e tecnica enologica*. Selepress: Milan, 101-132.

Re, R., Pellegrini, N., Proteggemnte, A., Pannala, A., Yang, M. & Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26, 1231-1237.

Revilla, I., Pérez-Magariño, S., González-Sanjosé, M.L. & Beltrán, S. (1999). Identification of anthocyanin derivatives in grape skin extracts

and red wines by liquid chromatography with diode array and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 847, 83-90.

Saucier, C. (2010). How do wine polyphenols evolve during wine ageing? *Cerevisia*, 35, 11-15.

Singleton, V.L. & Rossi, J.A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144-158.

Zamboni, A., Minoia, L., Ferrarini, A., Torielli, G.B., Zago, E., Delledonne, M., et al. (2008). Molecular analysis of post-harvest withering in grape by AFLP transcriptional profiling. *Journal of Experimental Botany*, 59(15), 4145-4159.

CAPÍTULO 4

CARÁTER AROMÁTICO DE VINHOS CABERNET SAUVIGNON E MERLOT PRODUZIDOS COM UVAS DESIDRATADAS EM AMBIENTE CONTROLADO

Carolina P. Panceri^{1,2}, Vívian M. Burin¹, Vinícius Caliarí^{3,4}, Renata Dias de Mello Castanho Amboni¹, Marilde T. Bordignon-Luiz^{1*}

¹Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Rod. Admar Gonzaga, 1346, Itacorubi, Florianópolis, SC, Brasil.

²Instituto Federal de Santa Catarina, Campus Urupema. Estrada do Senadinho s/n, Centro, Urupema, SC, Brasil.

³Epagri-Estação Experimental de Videira Rua João Zardo 1660, Campo Experimental, Videira, SC, Brasil.

⁴Universidade do Oeste de Santa Catarina, Rua Paese, 198, Universitário, Videira, SC, Brasil

Nota: O texto e dados discutidos neste capítulo foram reproduzidos ou adaptados da publicação de autoria de Carolina P. Panceri, Vívian M. Burin, Vinícius Caliarí, Renata Dias de Mello Castanho Amboni, Marilde T. Bordignon-Luiz, disponível em *European Food Research and Technology*, v.243, p.609–618, 2017. DOI:10.1007/s00217-016-2774-1, reproduzido com permissão da Springer.

Note: The text and data discussed in this chapter are reproduced or adapted from the publication authored by Carolina P. Panceri, Vívian M. Burin, Vinícius Caliarí, Renata Dias de Mello Castanho Amboni, Marilde T. Bordignon-Luiz., available in *European Food Research and Technology*, v.243, p.609–618, 2017. DOI:10.1007/s00217-016-2774-1. Reprinted with permission from Springer.

RESUMO

Este estudo investiga a influência do processo de desidratação de uvas em ambiente controlado sobre o caráter aromático de vinhos tintos baseado nas análises de composição volátil e sensorial. Os vinhos foram produzidos com uvas Cabernet Sauvignon e Merlot desidratadas em ambiente controlado (30 g/100g e 40 g/100g) e uvas sem desidratação foram utilizadas como amostras controle. Em relação ao caráter aromático dos vinhos, a composição volátil foi determinada por cromatografia gasosa e o perfil sensorial foi determinado por análise descritiva quantitativa. A composição química dos mostos também foi determinada, incluindo nitrogênio amônio e amino por cromatografia líquida de alta eficiência. Os resultados demonstraram que a composição total de nitrogênio amônio e amino foi maior nos mostos produzidos de uvas desidratadas 30 g/100g. A composição volátil dos vinhos produzidos com uvas desidratadas apresentou maiores concentrações de aldeídos, derivados da vanilina e ácidos graxos quando comparados com os vinhos controle. A análise sensorial demonstrou que os vinhos produzidos com uvas desidratadas apresentaram maiores intensidades dos descritores de aromas de café, madeira, baunilha e álcool. A análise de componentes principais confirmou que o processo de desidratação utilizado alterou o caráter aromático dos vinhos e, os compostos da classe química dos derivados da vanilina e aldeídos foram os principais responsáveis pelo aroma distinto encontrado nos vinhos tintos produzidos com uvas desidratadas neste estudo.

Palavras-chave: Uvas desidratadas; Condições controladas; Nitrogênio amônio; Compostos voláteis; Perfil sensorial.

ABSTRACT

This study evaluated the effect of grape dehydration under controlled conditions on the aromatic character of red wines based on the volatile composition and sensory analysis. The wines were produced with Cabernet Sauvignon and Merlot grapes dehydrated (30 g/100 g and 40 g/100 g) under controlled conditions, and grapes without dehydration (control wines). In relation to the aromatic character of the wines, their volatile composition was determined by gas chromatography and quantitative descriptive sensory analysis was carried out. The chemical composition of the musts was also determined, including nitrogen compounds, by liquid chromatography. The results for total ammonium and amino nitrogen contents were higher for the musts from grapes with 30 g/100 g dehydration. The volatile composition of the wines produced with dried grapes showed higher contents of aldehyde, vanillin derivatives and fatty acids compared with the control wines. Sensory analysis showed that wines produced from dried grapes presented higher intensities of coffee, wood, vanilla and alcohol aroma descriptors. Principal component analysis confirmed that the dehydration applied to the grapes altered the aromatic character of the wines, and vanillin derivatives and aldehydes were the main compounds involved in the distinct aroma of red wines produced with dried grapes by the studied process.

Keywords: Dried grapes, Controlled conditions, Amino nitrogen, Volatile compounds, Sensory profile

4.1 INTRODUCTION

Grape dehydration is a pre-fermentation process that improves grape quality by increasing the soluble solids' content and produces wines rich in sugars, phenolic compounds and flavour. The dehydration of grapes for winemaking is carried out in various winemaking regions and can be accomplished by various techniques on-vine or off-vine [1]. Off-vine grape dehydration can be carried out in the natural environment (exposure to regional weather conditions) or under controlled conditions. Postharvest grape dehydration in a controlled environment is realized independently of the climatic conditions of the region [1, 2] and could be used to complement the maturation of the grapes that have not achieved the desired soluble solids in the plant.

The chemical composition of musts and wines is dependent on several factors, such as the grape variety, maturation level, rootstock, weather, vineyard altitude, soil type, fertilizer and oenological practices, as well as the yeast species used in the process [3, 4]. Off-vine grape dehydration also changes the chemical composition of the grapes, and studies show that postharvest dehydration affects the secondary metabolism of the grapes, which influences mainly the phenolic and volatile wine contents [2, 5, 6].

The changes observed in the volatile composition during the postharvest grape dehydration are mainly due to the concentration effect of the berry water loss during the process [7]. Furthermore, research suggests that during postharvest grape dehydration a change in the metabolism occurs with a switch from aerobic to anaerobic, leading to the production of ethanol, CO₂ and fermentation byproducts [2, 5, 7]. During dehydration, the enzymatic activity of alcohol dehydrogenase and lipoxygenase can also influence the content of certain aromatic classes, such as C₆ alcohols and aldehydes [2, 5]. Due to changes in the volatile composition of the grapes during the dehydration process, the wines produced may exhibit characteristic sensory attributes such as caramel, wood, vanilla, honey and sotolon (nut, curry) [8–10].

The volatile changes caused in grape and wine aroma profile are dependent on the dehydration process used [9, 10]. Changes in the volatile composition of the grapes during the dehydration process are influenced mainly by the temperature, relative humidity and air flow of the chamber-dryer [2, 10–12]. According to Cirilli et al. [13], low temperatures (10 °C) during the dehydration process cause slow withering and reduce the oxidation of volatile compounds.

The Brazilian wine industry is currently investing in innovative techniques to improve grape quality that not reached the complete maturation in plant, mainly in years with adverse weather conditions [14, 15]. In this context, grape dehydration in a controlled environment represents a promising alternative for the wine sector, because it can be carried out regardless of the regional climatic conditions. Considering that changes in the chemical composition of the grapes are related to the dehydration process used, the grape variety and the percentage of water loss, the aim of this study was to evaluate the effect of the grape dehydration process, carried out under controlled environmental conditions (7 °C, relative humidity 35 % and 12 m³/s airflow), on the aromatic character of the wines through the determination of volatile compounds and quantitative descriptive sensory analysis.

4.2 MATERIALS AND METHODS

4.2.1 Samples

Cabernet Sauvignon and Merlot grapes from Tangará, Santa Catarina State, Brazil (27° 11.026'S, 51° 10.913'W; altitude 970 m) were harvested manually when the soluble solids content reached $19 \pm 1^\circ$ Brix. The experiment was performed with 90 kg of the two grape varieties, divided into three portions (30 kg each): one for the control samples (no dehydration), one for 30 g/100 g dehydration and one for 40 g/100 g dehydration. The grapes of both varieties used as control samples were vinified immediately after harvest, while the grapes subjected to the dehydration process were vinified after 30 or 40 g/100 g weight loss. The dehydration process was carried out in duplicate according to a patented process (BRPI0804728), in a commercial chamber with a constant temperature of 7 °C, relative humidity of 35 % and volumetric airflow of 12 m³/s. The dehydration process was developed by a winery in southern Brazil, and is based on the loss of water from the berry to the outside due to the vapour pressure deficit generated by the low relative humidity of the air that circulates around the grape. The temperature of 7 °C was used in order to avoid loss of phenolic and volatile compounds [13, 14]. The vinification of the control and dehydrated grapes was performed in duplicate and involved the manual selection of grapes, destemming and crushing, and the addition of sulfur dioxide (100 mg kg⁻¹) and pectinolytic enzyme (Lafaze Fruit®, 30 mg kg⁻¹). The yeast species *Saccharomyces cerevisiae* (Zymaflore RX60, 250 mg kg⁻¹) was added to the musts to start the alcoholic fermentation process. The maceration was carried out simultaneously with the alcoholic fermentation over 5 days. After the alcoholic fermentation finished, the wines were kept in tanks for spontaneous malolactic fermentation to occur. The wines were then cold-stabilized and clarified with bentonite solution (Bentogram®, 15 g hL⁻¹). The free SO₂ content was adjusted to 30 mg L⁻¹ and the wines were bottled and stored at 18 ± 1 °C.

For the determination of the nitrogen compounds' content, the must samples (control, 30 and 40 g/100 g dehydrated grapes) were collected after the grapes had been crushed and they were frozen (-20 °C) until the time of the analysis. For the volatile and sensory analysis, the wines were analysed 70 days after bottling. The Cabernet Sauvignon samples were coded as CS0, CS30 and CS40 to represent the musts and wines from the control, 30 g/100 g dehydrated and 40 g/100 g

dehydrated grapes, respectively, and the corresponding Merlot samples were coded as M0, M30 and M40.

4.2.2 Reagents and standards

All chromatographic solvents were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). The amino acids and volatile standards were purchased from Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA) or Fluka (Buchs, Switzerland). The other reagents used were all analytical grade.

4.2.3 Physicochemical parameters

The physicochemical parameters measured were soluble solids content (°Brix), pH, total acidity, volatile acidity, residual sugar and alcohol content, according to International Organisation of Vine and Wine [16].

4.2.4 Nitrogen compounds

The analysis to determine the nitrogen compounds content was carried out using the method described by Burin et al. [17] through the derivatization of compounds with diethyl ethoxymethylenemalonate (DEEMM). The compounds were identified through comparison of their retention times and UV–Vis spectrum characteristics with those of the respective standards and quantitated using an internal standard and matrix-matched curve. The compounds identified and quantitated were aspartic acid, glutamic acid, serine, glutamine, histidine, citrulline, treonine, arginine, alanine, γ -aminobutyric acid, proline, methionine, isoleucine, triptophane, leucine, phenylalanine, ornithine, and lysine, along with ammonium ions. The total ammonium nitrogen content was obtained from the concentration of ammonium ions (NH_4^+) and for the total amino acid content, the sum of the concentrations of all amino acids was considered. For all samples the must yield obtained from 100 g was calculated and the results are expressed in mg/100 g grape berries.

4.2.5 Volatile compounds

The determination of the volatile compounds was carried out using the procedure reported by Boido et al. [18]. The isolation of free and bound volatile compounds was performed by solid phase extraction using a Isolute ENV β cartridge (IST Ltd., Mid Glamorgan,

UK) packed with 1 g of highly cross-linked styrene-divinyl benzene polymer (40– 140 μm cod. no. 915-0100-C). The cartridges were sequentially conditioned with methanol (15 mL) and distilled water (20 mL). A sample of 50 mL of wine diluted with 50 mL of distilled water and containing 100 μL of internal standard (1-heptanol at 230 mg L^{-1} in a 50 % hydroalcoholic solution) was applied with an adequate syringe, washing the residual with 15 mL of distilled water. The free aroma components were eluted with 30 mL of dichloromethane; the solution was dried with Na_2SO_4 and concentrated to 1.5 mL on a Vigreux column, stored at $-10\text{ }^\circ\text{C}$, and, immediately prior to GC analysis, further concentrated to 100 μL under a gentle nitrogen stream. The bound forms were eluted with 30 mL of methanol, and this solution was evaporated to dryness at the Rotavapor, then dissolved in 3 mL of citrate buffer at pH 5, added with Cytolase PCL5 (Gist-brocades, Lille Cèdex, France), and reacted at $40\text{ }^\circ\text{C}$ for 14 h. After the addition of the same internal standard (1-heptanol), the aglycons were extracted three times with 3 mL of pentane/dichloromethane 2:1, v/v, and the organic phase was dried with sodium sulfate and concentrated to 0.5 mL on a small Vigreux column and further reduced to 100 μL prior to GC analysis.

Each sample was analysed on a gas chromatograph (Perkin Elmer Clarus 500—Perkin Elmer, Waltham, MA, USA), equipped with a flame ionization detector (GC-FID) and on a gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS) system (Perkin Elmer Turbo-mass Gold—Perkin Elmer, Waltham, USA) using a Carbowax 20 M capillary column (25 m \times 32 mm \times 0.25 μm , Ohio Valley Specialty, USA). The temperature program for the GC-FID was $40\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 min, rising to 180 at $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, and then to 230 at $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. The volume injected was 1.0 μL in split mode (1:30). The carrier gas was hydrogen and the detector/injector temperature was $250\text{ }^\circ\text{C}$. The experimental conditions for the GC-MS analysis were: column temperature starting at $40\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 min, rising to $180\text{ }^\circ\text{C}$ at $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, then to $220\text{ }^\circ\text{C}$ at $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, and finally $220\text{ }^\circ\text{C}$ was maintained for 20 min. The volume injected was 1.0 μL in split mode (1:40). Helium was used as the carrier gas and the injector/interface temperature was $250\text{ }^\circ\text{C}$. Detection was performed by analysing the mass spectra obtained using an electron ionization energy of 70 eV. The acquisition mass range was m/z 40–400.

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 n-alkenes, C5–C28) with MS data reported in the literature and in a database. Quantitative data ($\mu\text{g L}^{-1}$) were obtained applying the standard addition method with calibration

curves plotting the relative peak areas (solute versus the corresponding internal standard) as a function of the concentration ratio (compound concentration versus internal standard concentration).

4.2.6 Odour activity value

To evaluate the contribution of a specific volatile compound to the wine aroma the odour activity value (OAV) was determined. The OAV was calculated as the ratio between the concentration of an individual compound and the perception threshold described in the literature.

4.2.7 Sensory analysis

Wine samples were subjected to sensory analysis after approval of the ethics committee (CAAE:03005412.3.0000.0121) by a team of 11 expert judges with long experience in the sensory analysis of wine, comprising nine men and two women. The analysis was conducted in individual testing booths under white light. The 40 mL wine samples were randomly served at a temperature of 18 ± 1 °C in wine glasses covered with Petri dishes and identified with three-digit random codes. The olfactory assessment of the wines was performed by direct orthonasal perception. The judges generated sensory terms individually to describe the wine aroma. Finally, the descriptors were selected by consensus and the intensity of each attribute was evaluated using a 9-cm unstructured linear scale, identified as ‘weakly perceptible’ on the left and ‘strongly perceptible’ on the right, was used. The sensory attributes for each wine were classified by comparing the relative intensity of each (viz. the intensity value given by a panel taster for each attribute with respect to the maximum possible value, expressed as a percentage). All wine samples were evaluated in triplicate.

4.2.8 Statistical analysis

All analyses were carried out in triplicate for each fermentation replicate and results are expressed as mean values \pm standard deviation. One-way ANOVA was carried out, and the significant differences were determined through Tukey HSD test ($p < 0.05$). Correlation analysis between volatile compounds and sensory descriptors was performed by Pearson correlation. Principal component analysis (PCA) was also performed to differentiate between samples on the basis of volatile

composition. The analysis was carried out using the STATISTICA v. 6.0 (2001) (StatSoft Inc., Tulsa, USA) software program.

4.3 RESULTS AND DISCUSSION

4.3.1 Physicochemical parameters and nitrogen composition of musts

The grape dehydration under controlled conditions influenced the physicochemical and nitrogen composition of the musts studied. As can be observed in Table 1, the soluble solids content increased according to the percentage of grape dehydration and the highest concentration was observed in the must obtained from Merlot grapes with 40 g/100 g dehydration. The total acidity and pH of the musts also increased according to the percentage of dehydration applied. Similar results were also observed in Cabernet Sauvignon, Merlot and Tempranillo grapes dehydrated in controlled conditions by Panceri et al. [14] and by Marquez et al. [6].

The nitrogen composition of the musts differed according to the grape variety used and was influenced by the dehydration process carried out under controlled conditions. According to Table 1, the Cabernet Sauvignon and Merlot grapes dehydrated 30 g/100 g showed an increase in ammonium and amino acid content in relation to control grapes; however, the enhancement of dehydration degree to 40 g/100 g did not respectively increase the nitrogen composition. The stress caused by water loss is responsible for the main changes in the grape metabolism during the dehydration process, and changes in the enzymatic activity and protein content have been observed in other studies [5]. Oscillations in nitrogen content observed in dehydrate grape samples, could be associated with the catabolism of the amino acids by the yeasts present on the grapes [2, 5]. Another possibility is the participation of the nitrogen compounds, particularly amino acids, in non-enzymatic browning reactions, such as the Maillard reaction, as evidenced by Ruiz et al. [19] during grape dehydration in a controlled environment.

Table 1. Physicochemical parameters of Cabernet Sauvignon and Merlot musts and wines obtained from control, 30 and 40 g/100 g dehydrated grapes

Samples	Musts				Wines				
	Soluble solid content	pH	Total acidity	Ammonium nitrogen	Amino acid content	Alcohol content	Total acidity	Volatile acidity	Residual sugar
CS0	19.9±0.2 ^c	3.26±0.01 ^a	7.93±0.27 ^c	3.70±0.29 ^c	46.96±1.96 ^b	10.53±0.05 ^c	4.32±0.15 ^c	0.70±0.22 ^a	2.11±0.01 ^b
CS30	23.3±0.2 ^b	3.30±0.04 ^a	9.75±0.18 ^b	6.26±0.09 ^a	54.01±1.18 ^a	13.03±0.15 ^b	6.78±0.38 ^b	1.04±0.24 ^a	2.10±0.02 ^b
CS40	24.9±0.1 ^a	3.30±0.02 ^a	10.75±0.36 ^a	5.63±0.12 ^b	48.11±0.58 ^b	17.53±0.05 ^a	8.79±0.06 ^a	1.00±0.17 ^a	2.42±0.02 ^a
M0	19.9±0.1 ^c	3.36±0.02 ^b	7.50±0.38 ^b	3.07±0.50 ^b	42.64±0.50 ^b	10.27±0.25 ^c	6.08±0.33 ^c	0.85±0.12 ^a	1.87±0.02 ^c
M30	24.7±0.2 ^b	3.40±0.04 ^b	8.80±0.21 ^a	8.27±0.44 ^a	95.30±0.47 ^a	14.17±0.15 ^b	7.18±0.27 ^b	0.65±0.05 ^b	2.68±0.03 ^b
M40	27.8±0.2 ^a	3.54±0.08 ^a	9.00±0.25 ^a	2.85±0.10 ^a	38.56±0.23 ^b	17.17±0.11 ^a	7.93±0.02 ^a	0.78±0.01 ^{ab}	3.01±0.03 ^a

Results are expressed as mean values ± standard deviation. Different letters for the same analytical parameter represent significant differences according to the Tukey test ($p < 0.05$) among samples of the same variety. Soluble solid content was expressed as °Brix. Ammonium nitrogen was expressed as mg 100 g⁻¹ grape berries. Amino acid content was the sum of 18 amino acids quantified and was expressed as mg 100 g⁻¹ grape berries. Alcohol content was expressed as mL 100mL⁻¹ of ethanol; Total acidity was expressed as g L⁻¹ of tartaric acid; Volatile acidity was expressed as g L⁻¹ of acetic acid; Residual sugar was expressed as g L⁻¹ of glucose.

For the amino acids analyzed, higher concentrations of arginine (13.73–27.69 mg/100 g), glutamic acid (1.21– 1.28 mg/100 g), threonine (1.93–2.02 mg/100 g) and serine (1.5–4.83 mg/100 g) were observed in the musts from grapes of both varieties with 30 g/100 g dehydration (data not shown). According to the literature, the presence of these amino acids in the musts of dried grapes is important because they are readily assimilated by yeasts during the fermentation step [20, 21]. However, the consumption of amino acids by the yeasts is affected by the fermentation conditions and musts rich in sugars require a low amino acids' content to allow good fermentation kinetics [21]. In a study with Fiano grapes, Genovese et al. [22] correlated the low concentrations levels of alcohols, ethyl esters, acetates and fatty acids with the metabolic activity of the yeasts in a medium with high, free amino acid level.

The contents of ammonium and amino acids in the musts of grapes with different percentages of dehydration (Table 1) were sufficient for the alcoholic fermentation to occur (6–8 days), resulting in wines with ethanol contents of between 10.53 g and 17.53 g/100 g and residual sugar levels of less than 5 g L⁻¹. This residual sugar classifies the Cabernet Sauvignon and Merlot wines produced as dry red wines, according to international oenological practices [23].

4.3.2 Volatile composition of the wines

The volatile composition of Cabernet Sauvignon and Merlot wines produced from grapes with 30 g and 40 g/100 g dehydration are shown in Table 2. Volatile composition differed according to the grape variety used and the dehydration percentage applied. The Cabernet Sauvignon and Merlot wines produced with 30 g and 40 g/100 g dried grapes showed higher volatile compounds content, classified as aldehydes, vanillin derivatives, fatty acids, and lower contents of higher alcohols, esters and lactones in relation to the control wines.

Table 2. Volatile compounds ($\mu\text{g L}^{-1}$) of Cabernet Sauvignon and Merlot wines obtained from control, 30 and 40 g/100 g dehydrated grapes

	Cabernet Sauvignon					Merlot					Aroma descriptor	OT* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	CS0	CS30	CS40	M0	M30	M40							
<i>Total terpenes</i>	39.20±0.74 ^c	42.70±0.42 ^b	63.15±0.48 ^a	48.80±0.56 ^a	45.82±1.11 ^b	28.49±0.72 ^c							
Linalool Oxide A	0.74±0.03 ^b	0.80±0.01 ^b	1.75±0.10 ^a	1.06±0.06 ^a	1.06±0.12 ^a	0.57±0.04 ^b							65.0 (3)
Linalool Oxide B	3.51±0.16 ^b	4.06±0.07 ^a	1.42±0.18 ^c	2.64±0.09 ^a	2.65±0.12 ^a	1.32±0.22 ^b							7.0 (3)
Linalool	6.74±0.12 ^a	5.99±0.11 ^b	5.71±0.14 ^b	6.39±0.18 ^a	5.04±0.11 ^b	0.92±0.03 ^c							25.2 (2)
Linalool Oxide D	0.31±0.09 ^c	0.71±0.03 ^a	0.47±0.04 ^b	0.62±0.01 ^b	1.02±0.08 ^a	0.38±0.01 ^c							**
Linalool Oxide C	2.77±0.11 ^c	4.04±0.08 ^b	7.05±0.13 ^a	2.18±0.03 ^c	2.66±0.10 ^b	2.97±0.04 ^a							**
Geraniol	1.87±0.11 ^c	2.29±0.09 ^b	5.43±0.11 ^a	9.99±0.06 ^a	8.53±0.06 ^b	2.75±0.10 ^c							30.0 (2)
Nerol	0.25±0.01 ^b	0.28±0.01 ^b	1.84±0.13 ^a	1.79±0.07 ^a	1.18±0.06 ^b	0.77±0.02 ^c							400.0(3)
α -Terpineol	0.98±0.04 ^c	1.19±0.01 ^b	2.10±0.05 ^a	0.70±0.02 ^a	0.41±0.02 ^b	0.39±0.04 ^b							250.0 (2)
exo-2-Hydroxycineole	7.48±0.06 ^b	7.40±0.02 ^b	10.38±0.06 ^a	3.72±0.03 ^a	3.04±0.14 ^b	2.74±0.07 ^c							**
trans-Geranic acid	0.73±0.04 ^b	0.67±0.03 ^b	2.62±0.04 ^a	3.68±0.05 ^a	3.59±0.17 ^a	2.70±0.03 ^b							**
trans-8-Hydroxylinalool	7.64±0.06 ^c	7.90±0.02 ^b	11.20±0.07 ^a	6.09±0.11 ^a	6.26±0.05 ^a	6.03±0.12 ^a							**
cis-8-Hydroxylinalool	3.01±0.09 ^c	4.50±0.08 ^b	6.07±0.06 ^a	4.68±0.08 ^b	5.25±0.09 ^a	2.90±0.07 ^c							**
7-Hydroxy-geraniol	2.41±0.11 ^b	2.16±0.06 ^b	4.09±0.16 ^a	3.18±0.06 ^b	3.49±0.05 ^a	2.34±0.05 ^c							**
Ho-diendiol (I)	0.75±0.02 ^b	0.71±0.03 ^b	3.04±0.16 ^a	2.06±0.13 ^a	1.65±0.20 ^b	1.69±0.09 ^b							**

Table 2. Continuation

	Cabernet Sauvignon			Merlot		M40	Aroma descriptor	OT* (µg L ⁻¹)
	CS0	CS30	CS40	M0	M30			
3-Phenyl-1-propanol (Benzenepropanol)	0.40±0.01 ^c	1.23±0.11 ^b	1.47±0.09 ^a	3.03±0.10 ^a	1.75±0.20 ^b	0.61±0.05 ^c	Fruity, strawberry	**
3-Methylthiopropanol	2511.49±0.89 ^a	739.17±0.29 ^b	273.19±0.33 ^c	2754.93±0.12 ^a	370.16±0.27 ^c	528.11±0.18 ^b	Cooked vegetables	500.0 (1)
Total esters	35019.03±0.36 ^a	29733.55±1.48 ^b	22089.32±0.27 ^c	30040.73±1.14 ^a	20274.15±1.26 ^c	21679.88±1.74 ^b		**
Isoamyl lactate	346.14±0.13 ^a	323.63±0.20 ^b	183.10±0.24 ^c	242.23±0.21 ^a	138.54±0.46 ^b	22.77±0.43 ^c		**
Ethyl lactate	15092.68±0.23 ^a	9500.90±0.29 ^b	1931.88±0.64 ^c	10966.17±0.62 ^a	5043.71±0.35 ^b	2046.92±0.16 ^c	Strawberry, raspberry, buttery	250000.0 (1)
Ethyl hexanoate	144.00±0.05 ^a	189.98±0.11 ^b	209.10±0.15 ^c	180.02±0.44 ^b	168.06±0.18 ^c	211.89±0.74 ^a	Green apple	14.0 (2)
Ethyl octanoate	81.53±0.17 ^c	118.97±0.19 ^b	142.08±0.22 ^a	129.02±0.32 ^a	118.01±0.78 ^c	127.98±0.81 ^b	Sweet, banana, pineapple	5.0 (2)
Ethyl decanoate	161.68±0.32 ^b	170.83±0.58 ^a	117.25±0.43 ^c	258.15±0.26 ^a	75.33±0.30 ^c	146.75±0.43 ^b	Fruity, dried fruit	200.0 (2)
Ethyl 4-hydroxybutyrate	2395.36±0.34 ^c	3166.91±0.23 ^b	4783.78±0.41 ^a	2134.04±0.74 ^b	2090.03±0.39 ^c	3900.49±0.46 ^a	Caramel, cotton candy	**
Diethyl succinate	16270.12±0.17 ^a	14919.36±0.17 ^b	7843.11±0.16 ^c	15269.51±0.20 ^b	9189.44±0.63 ^b	9119.05±0.16 ^c	Overripe lavender	100000.0 (5)
Diethyl malate	527.52±0.23 ^c	1342.97±0.60 ^b	6879.03±0.11 ^a	861.60±0.41 ^c	3451.03±0.10 ^b	6104.04±0.14 ^a	Green	760000.0 (5)
Acetoin	78.02±0.23 ^b	129.57±0.27 ^a	19.12±0.16 ^c	303.49±0.17 ^a	94.54±0.42 ^b	16.80±0.18 ^c	Sour yogurt, sour milk	150000.0 (2)

Table 2. Continuation

	Cabernet Sauvignon				Merlot				Aroma descriptor	OT* (µg L ⁻¹)
	CS0	CS30	CS40	M0	M30	M40	Aroma descriptor	OT* (µg L ⁻¹)		
	2385.81±0.87 ^a	1771.19±0.94 ^b	1625.55±1.10 ^c	3023.02±1.12 ^a	1732.41±0.81 ^c	2200.02±0.12 ^b				
<i>Total lactones</i>	1134.90±0.44 ^b	581.09±0.41 ^c	657.78±0.47 ^b	1050.87±0.67 ^a	505.03±0.29 ^c	740.12±0.30 ^b	Coconut, caramel	35.0(4)		
<i>γ-Butirrolactone</i>	1250.91±0.43 ^a	1190.10±0.53 ^b	967.78±0.48 ^c	1972.15±0.45 ^a	1247.38±0.52 ^c	1459.90±0.41 ^b	Sweet, coconut	400.0 (6)		
<i>4-Carboethoxy- -butyrolactone</i>										
<i>Total aldehydes</i>	161.19±0.38 ^c	328.07±0.28 ^b	751.27±0.56 ^a	239.97±0.30 ^c	326.68±0.67 ^b	531.15±0.65 ^a				
<i>2-Furfural</i>	32.04±0.61 ^c	163.06±0.52 ^b	436.93±0.21 ^a	122.98±0.12 ^c	243.93±0.15 ^b	424.87±0.42 ^a	Toasted almond	14100.0 (2)		
<i>Benzaldehyde</i>	129.15±0.39 ^c	165.01±0.26 ^b	314.14±0.38 ^a	116.99±0.28 ^a	82.75±0.52 ^c	106.29±0.27 ^b	Bitter almond, nutty	200.0 (6)		
<i>Total fatty acids</i>	2997.55±0.28 ^c	3407.94±1.74 ^a	3075.51±1.75 ^b	4560.40±1.13 ^a	3502.41±1.58 ^c	3584.50±1.10 ^b				
<i>Isobutyric acid</i>	640.06±0.14 ^b	782.95±0.40 ^a	544.90±0.40 ^c	538.38±0.31 ^c	691.26±0.43 ^b	659.68±0.46 ^a	Cheese, rancid, fat	200000.0 (1)		
<i>Butyric acid</i>	431.96±0.14 ^c	568.68±0.92 ^a	509.53±0.28 ^b	542.06±0.23 ^b	550.80±0.64 ^a	503.01±0.18 ^c	Cheese, rancid	10000.0(1)		
<i>Hexanoic acid</i>	1253.39±0.37 ^a	1193.91±0.40 ^b	1142.84±0.45 ^c	2025.11±0.20 ^a	1239.97±0.80 ^c	1330.98±0.21 ^b	Cheese, rancid	3000.0(1)		
<i>Octanoic acid</i>	672.15±0.19 ^c	862.40±0.81 ^b	878.24±0.60 ^a	1454.85±0.41 ^a	1020.38±0.62 ^c	1090.82±0.58 ^b	Cheese, rancid, fat	500.0(2)		
<i>Total vanillin derivative</i>	748.52±1.23 ^c	1787.93±1.63 ^b	2312.03±1.48 ^a	3196.95±1.35 ^c	3816.97±1.54 ^b	5445.22±1.65 ^a				
<i>Vanillin</i>	44.95±0.23 ^c	101.99±0.44 ^b	176.96±0.34 ^a	95.05±0.09 ^c	244.86±0.32 ^a	241.10±0.32 ^b	Vanilla	60.0(4)		
<i>Ethyl vanillate</i>	202.14±0.61 ^c	609.39±0.70 ^b	724.75±0.95 ^a	770.64±0.45 ^c	881.15±0.63 ^b	1342.75±0.89 ^a	Pollen, flowery, vanilla	990.0(4)		

Table 2. Continuation

	Cabernet Sauvignon			Merlot			Aroma descriptor	OT* (µg L ⁻¹)
	CS0	CS30	CS40	M0	M30	M40		
Vanillic acid	494.82±0.35 ^c	1065.67±0.95 ^b	1399.21±0.59 ^a	2318.21±0.72 ^c	2677.82±0.52 ^b	3849.78±0.57 ^a	Vanilla	**
Acetovanillon	6.12±0.13 ^b	10.13±0.22 ^a	10.39±0.40 ^a	5.83±0.28 ^a	5.15±0.14 ^b	4.11±0.18 ^c	Sweet spices, honey-like	1000.0(4)
Zingerone (4-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-butanone)	1.45±0.20 ^c	2.34±0.13 ^a	1.92±0.06 ^b	8.10±0.04 ^c	9.19±0.03 ^a	8.53±0.05 ^b	Sweet, fruity, ginger	**

Results are expressed as mean values ± standard deviation. Different letters in the same line represent significant differences, according to the Tukey test ($p < 0.05$) between samples of the same variety.

*References of descriptive odour threshold (OT) was taken in brackets: (1) The matrix was a 10% water/ethanol solution, Guth [26]; (2) the matrix was an 11% water/ethanol solution containing 7 g/L glycerol and 5 g/L tartaric acid, with the pH adjusted to 3.4 with 1 M NaOH, Ferreira, Lopez and Cacho [27]; (3) the matrix was a 10% water/ethanol solution at pH 3.2, Ferreira, Lopez, and Aznar [28]; (4) the matrix was a 10% water/ethanol mixture containing 5 g/L of tartaric acid at pH 3.2, Culleré, Escudero, Cacho, and Ferreira [29]; (5) López de Lerma et al., [30]; (6) Tosi et al., [31]. ** not found in the literature.

The concentration of primary volatile compounds differed according to the grape variety and the dehydration process significantly altered the content of terpenes and C13-norisoprenoids in the wines (Table 2). These changes may be associated with various factors that occur during the grape dehydration process, such as degradation of the cell walls where these compounds are located, the concentration effect caused by water loss and the hydrolysis of glycosylated forms [11]. In addition, the dehydration process carried out at low temperatures (10 °C) could prevent the oxidation of the volatile compounds present in the grapes [13]. In relation to control wines, Cabernet Sauvignon wines produced with 30 g and 40 g/100 g dried grapes showed a significant increase in the content of geraniol and α -terpeniol, while Merlot wine produced with 30 g/100 g dried grapes show the highest content of C13-norisoprenoids, such as 3-oxo- α -ionol and vomifoliol.

The content of higher alcohols was lower in the wines produced with dried grapes than the respective control wines for both grape varieties (Table 2). During alcoholic fermentation, the formation of higher alcohol compounds could vary due to the content of the respective amino acids precursors and the total nitrogen composition of the must.

High concentration of readily assimilable nitrogen (NH₄⁺) could be caused a reduction in the production of higher alcohols by the yeasts [21]. Other research suggests that a lower content of higher alcohols in wines produced from dried grapes is due to the low metabolic activity of the yeast [8, 22], because yeast is able to synthesize all amino acids that it requires from ramified amino acids by the Ehrlich pathway resulting in a refuse products such as fusel alcohols. This phenomenon is enhanced when the medium is poor in glutamic acid and ammonia [22]. Among the higher alcohols analysed, isoamyl alcohol and 2-phenylethyl alcohol showed OAV values of >1, contributing to the aromatic character of the CS30, CS40, M30 and M40 wines. Moreover, the dehydration process contributed positively, decreasing the 3-methylthiopropanol (cooked vegetables aroma) content of the wines.

The esters ethyl hexanoate, ethyl octanoate, ethyl 4-hydroxybutyrate and diethyl malate were present in highest amounts in the wines produced with dried grapes (Table 2). Ethyl hexanoate (OAV > 10.2) and ethyl octanoate (OAV > 16.2) notably contributed to the aromatic complexity of the CS30, CS40, M30 and M40 wines. However, the control wines of both grape varieties showed the higher sum of esters compounds. Genovese et al. [22] also observed a low content of esters in wines produced with Fiano dried grapes. In other study,

Noguenol-Pato et al. [7] noted oscillations in the ester concentrations in red wines produced with dehydrated grapes. Esters are derivatives of sugar and amino acid yeast metabolism and their formation is favoured under stressed fermentation conditions, such as in musts with low nitrogen content [4, 20, 21].

Acetoin is a secondary compound produced from the decarboxylation of a pyruvic acid molecule by yeast or lactic acid bacteria, leading to wines with aromatic complexity, contributing to butter and yogurt flavours [8]. Acetoin was detected in all samples, but its concentration was lower than the odour threshold for all wines studied. Franco et al. [7] also quantified acetoin in wines produced with dehydrated Pedro Ximénez grapes, and they associated the presence of acetoin with anaerobic metabolism occurring during the grape dehydration process under controlled conditions.

According to Table 2, γ -butyrolactone and 4-carboethoxy- γ -butyrolactone were detected in all wines and were present in concentrations above their odour thresholds. The presence of lactones in wines produced from grapes dehydrated has been observed by other researchers, and some γ - and δ - lactones, have been found to be correlated with the fingerprint volatile compounds of grapes dehydrated using different processes [8, 10]. Additionally, lactones act in synergy with other volatile substances present in wine contributing to the aromatic complexity of the samples [24].

2-Furfural and benzaldehyde were quantified in the wines and their concentration significantly increased with the percentage of dehydration applied to the grapes. The presence of 2-furfural in the wines CS30, CS40, M30 and M40 could be related to the occurrence of the Maillard reaction during the dehydration process [10]. According to Ruiz et al. [19] furfural is a typical product of chemical browning reaction during grape dehydration, and its concentration increases with drying time and temperature. An increase in aldehyde content has been previously observed in Garnacha Tintorera wines [8], Fino wines [7] and Amarone wines [25] produced with dried grapes under controlled conditions.

Table 2 shows that wines produced with dehydrated Cabernet Sauvignon grapes present higher contents of fatty acids, mainly isobutyric, butyric and octanoic acids, in relation to the control wine, however these compounds did not affect the aromatic character of the wines because only octanoic acid had a OAV value of >1 . Noguerol-Pato et al. [8] also observed higher contents of volatile fatty acids, such

as isobutyric and benzoic acids, in sweet wines produced with dried Garnacha Tintorera grapes.

The compounds derived from vanillin, for instance, ethyl vanillate, vanillic acid and zingerone, were significantly influenced by the dehydration process, since the highest contents were observed in Cabernet Sauvignon and Merlot wines produced with dehydrated grapes. Vanillin contributed to the aroma complexity of the Cabernet Sauvignon and Merlot wines produced with 30 g and 40 g/100 g dried grapes (OAVs between 1.69 and 4.08), while vanillic acid had an OAV value of >1 only in the case of the wine M40. Other researchers have found acetovanillone, ethyl vanillate and vanillin in wines produce with dried grapes by different technics [10].

In order to assess the influence of the grape dehydration process, carried out in a controlled environment, on the aromatic character of wines, principal component analysis (PCA) was performed. Prior to the PCA, factor analysis (data not shown) was carried out and only the volatile compounds that contributed ($R > 0.70$) to sample separation in relation to first and second factors were used. It can be observed in Fig. 1 that the PCA explained approximately 85 % of the data variability, and the wines were separated by factor 1 (45.08 %) according to the grape variety and by factor 2 (38.52 %) according to the grape dehydration percentage applied. The control wines (CS0 and M0) were correlated with higher alcohols and esters, while the M30 and M40 wines were correlated with vanillin derivatives, mainly vanilline, ethyl vanillate and vanillic acid, and wines CS30 and CS40 were correlated with the 2-furfural.

Table 3. Aroma descriptors: definition of Cabernet Sauvignon and Merlot wines obtained from control, 30 and 40 g/100 g dehydrated grapes and the means of relative intensities for the attributes

Aromatic attributes	Definition	Relative intensity					
		CS0	CS30	CS40	M0	M30	M40
Red fruity	Smell of strawberry, raspberry	37.2±2.9 ^a	38.9±0.3 ^a	14.2±0.2 ^b	46.0±0.2 ^a	22.9±0.7 ^b	23.8±0.8 ^b
Vegetal	Smell of green pepper, grass	33.2±0.9 ^a	29.1±0.6 ^b	18.6±0.12 ^c	27.7±1.0 ^b	18.8±0.1 ^c	20.3±0.2 ^b
Vanilla	Smell of vanilla	13.4±1.0 ^c	22.6±0.3 ^b	25.5±0.6 ^b	18.4±0.3 ^b	25.1±0.8 ^a	24.4±0.2 ^a
Wood	Smell of oak	21.0±0.6 ^c	27.0±0.8 ^b	32.4±2.7 ^a	16.5±0.6 ^c	28.8±1.3 ^b	31.8±1.3 ^a
Coffee	Smell of coffee	13.5±0.8 ^c	17.8±0.9 ^b	24.8±0.2 ^a	12.1±0.9 ^c	15.5±0.3 ^b	23.2±0.3 ^a
Alcohol	Smell of alcohol, liquorice	37.2±1.0 ^c	46.5±1.6 ^b	52.5±1.6 ^a	35.9±0.1 ^b	47.4±2.2 ^a	46.8±1.2 ^a
Chocolate	Smell of chocolate, cocoa	16.2±1.2 ^a	16.7±2.0 ^a	18.3±1.7 ^a	11.2±0.1 ^c	16.5±1.0 ^b	22.7±1.2 ^c
Spices	Smell of pepper, cumini	22.5±1.3 ^a	21.6±1.4 ^a	21.6±1.0 ^a	24.2±0.5 ^a	20.7±0.1 ^b	23.7±0.2 ^a

Results are expressed as mean values ± standard deviation. Different letters for the same aromatic attribute represent significant differences according to the Tukey test ($p < 0.05$) among samples of the same variety.

The relative intensities of the attributes perceived by the judges (Table 3) showed a positive correlation with the volatile compounds analysed (Table 2). The red fruity attribute, observed in higher intensity in the control wines, was correlated with the compounds ethyl lactate ($R = 0.83$), ethyl decanoate ($R = 0.82$), diethyl succinate ($R = 0.93$) and isoamyl alcohol ($R = 0.71$). The vegetal attribute, present in higher intensity in the control wines, was correlated with higher alcohols such as trans-3-hexenol ($R = 0.62$), 2-phenylethyl alcohol ($R = 0.96$) and isoamyl alcohol ($R = 0.97$). Positive correlations were also observed between 2-furfural and the characteristic attributes found in wines produced with dried grapes: coffee ($R = 0.94$), wood ($R = 0.84$) and alcohol ($R = 0.81$). The vanilla descriptor, present in higher intensity in the CS40, M30 and M40 wines, showed a positive correlation with vanillin ($R = 0.84$), 2-furfural ($R = 0.83$) and vanillic acid ($R = 0.71$).

The results of the sensory analysis show that the Cabernet Sauvignon and Merlot wines produced with dried grapes present typical aromatic character related to the dehydration process applied and the dehydration percent- age used. The increasing of grape dehydration degree of 30 to 40 g/100 g increase the relative intensity of wood and coffee attribute. González-Álvez et al. [9] studied the influence of different sugar concentration methods to grapes allowed the production of different types of sweet wines, and the authors confirmed that the sensory properties of the wines are significantly affected by process applied.

4.4 CONCLUSIONS

The application of an off-vine dehydration proved to be an alternative tool for the production of Cabernet Sauvignon and Merlot wines with distinct aromatic characters. The dehydration process influenced the physicochemical parameters of the grape musts, mainly the nitrogen compounds and soluble solids content. The wines produced with 30 g and 40 g/100 g dried grapes showed the highest content of volatile compounds, mainly aldehydes and vanillin derivatives, such as 2-furfuraldehyde, vanilline, ethyl vanillate and vanillic acid. Sensory analysis showed that wines produced with dehydrated grapes present higher intensities for the aromatic attributes of coffee, wood, vanilla and alcohol and that this process minimizes the wine varietal aromatic character. Further studies are being conducted in our laboratory with others off-vine dehydration degrees on the behaviour of volatile

compounds during the process and the evolution of these wines during bottle aging.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Brazilian governmental agencies for financial support CNPq (MCT/CNPQ N° 14/2012), CAPES, and FAPESC (TR2012000475). We thank Fondazione Edmund Mach, Vinícola Panceri Ltda, EPAGRI-Videira and Dra Luciane Malinovski for all assistance and support during this research.

4.5 REFERENCES

1. Figueiredo-González M, Cancho-Grande B, Simal-Gándara J (2013) Effects on colour and phenolic composition of sugar concentration processes in dried on or dried-off vine grapes and their aged or not natural sweet wines. *Trends Food Sci Tech* 31:36–54
2. Bellincontro A, De Santis D, Botondi R, Villa I, Mencarelli F (2004) Different postharvest dehydration rates affect quality characteristics and volatile compounds of Malvasia, Trebbiano and Sangiovese grapes for wine production. *J Sci Food Agr* 84:1791–1800
3. Losada MM, Andrés J, Cacho J, Revilla E, López JF (2011) Influence of some prefermentative treatments on aroma composition and sensory evaluation of white Godello wines. *Food Chem* 125:884–891
4. Robinson LA, Boss KP, Solomon SP, Trengove DR, Heymann H, Ebeler ES (2014) Origins of grape and wine aroma. Part 1. Chemical components and viticultural impacts. *Am J Enol Viti-cult* 65–1:1–24
5. Constantini V, Bellincontro A, De Santis D, Botondi R, Mencarelli F (2006) Metabolic changes of malvasia grapes for wine production during postharvest drying. *J Agr Food Chem* 54:3334–3340
6. Marquez A, Serratos MP, Lopez-Toledano A, Merida J (2012) Colour and phenolic compounds in sweet red wines from Merlot and Tempranillo grapes chamber-dried under controlled conditions. *Food Chem* 130:111–120

7. Franco M, Peinado RA, Medina M, Moreno J (2004) Off-vine grape drying effect on volatile compounds and aromatic series in must from Pedro Ximénez grape variety. *J Agr Food Chem* 52:3905–3910
8. Noguerol-Pato R, González-Álvarez M, González-Barreiro C, Cancho-Grande B, Simal-Gándara J (2012) Aroma profile of Garnacha Tintorera-based sweet wines by chromatographic and sensorial analyses. *Food Chem* 134:2313–2325
9. González-Álvarez M, Noguerol-Pato R, González-Barreiro C, Cancho-Grande B, Simal-Gándara J (2013) Sensory quality control of young vs. aged sweet wines obtained by the techniques of both postharvest natural grape dehydration and fortification with spirits during vinification. *Food Anal Methods* 6:289–300
10. Reboredo-Rodríguez P, González-Barreiro C, Rial-Otero R, Cancho-Grande B, Simal-Gándara J (2015) Effects of sugar concentration process in grape and wine aging on aroma compounds of sweet wines—a review. *Crit Rev Food Sci* 55:1053–1073
11. Moreno JJ, Cerpa-Calderón F, Cohen SD, Fang Y, Qian M, Kennedy JA (2008) Effect of postharvest dehydration on the composition of pinot noir grapes (*Vitis vinifera* L.) and wine. *Food Chem* 109:755–762
12. González-Álvarez M, Noguerol-Pato R, González-Barreiro C, Cancho-Grande B, Simal-Gándara J (2014) Sensory description of sweet wines obtained by the winemaking procedures of raisining, botrytisation and fortification. *Food Chem* 145:1021–1030
13. Cirilli M, Bellincontro A, De Santis D, Botondi R, Colao MC, Muleo R (2012) Temperature and water loss affect ADH activity and gene expression in grape berry during postharvest dehydration. *Food Chem* 132:447–454
14. Panceri CP, Gomes TM, De Gois JS, Borges DLG, Bordignon-Luiz MT (2013) Effect of dehydration process on mineral content, phenolic compounds and antioxidant activity of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes. *Food Res Int* 54:1343–1350

15. Caliari V, Panceri CP, Rosier JP, Bordignon-Luiz MT (2015) Effect of the Traditional, Charmat and Asti method production on the volatile composition of Moscato Giallo sparkling wines. *Lebensm-Wiss Technol* 61–2:393–400
16. OIV. Office International de la Vigne et du Vin (2012) In: Compendium of international methods of wine and must analysis (Vol. 1-2). Paris
17. Burin VM, Gomes TM, Caliari V, Rosier JP, Bordignon-Luiz MT (2015) Establishment of influence the nitrogen content in musts and volatile profile of white wines associated to chemometric tools. *Microchem J* 122:20–28
18. Boido E, Lloret A, Medina K, Fariña L, Carrau F, Versini G, Delacassa E (2003) Aroma composition of *Vitis vinifera* cv. Tannat: the typical red wine from Uruguay. *J Agr Food Chem* 51:5408–5413
19. Ruiz MJ, Moyano L, Zea L (2014) Changes in aroma profile of musts from grapes cv. Pedro Ximenez chamber-dried at controlled conditions destined to the production of sweet Sherry wine. *Lebensm-Wiss Technol* 59:560–565
20. Garde-Cerdán T, Lorenzo C, Martínez-Gil AM, Lara JF, Pardo F, Salinas MS (2011) Evolution of nitrogen compounds during grape ripening from organic and non-organic monastrell—nitrogen consumption and volatile formation in alcoholic fermentation, research in organic farming. In: Dr. Raumjit Nokkoul (Ed.). ISBN: 978-953-307-381-1
21. Bell SJ, Henschke PA (2005) Implications of nitrogen nutrition for grapes, fermentation and wine. *Aust J Grape Wine R* 11:242–295
22. Genovese A, Gambuti A, Piombino P, Moio L (2007) Aroma compounds of sweet wines obtained from late harvested and botrytized nonaromatic grapes. *Acta Hort* 754:541–548
23. OIV. Office International de la Vigne et du Vin. (2014). International code of oenological practices (Vol. 1-2). Paris

24. Robinson AL, Boss PK, Solomon PS, Trengove RD, Heymann H, Ebeler SE (2014) Origins of grape and wine aroma. Part 2. Chemical and sensory analysis. *Am J Enol Viticult* 65–1:25–42
25. Fedrizzi B, Tosi E, Simonato B, Finato F, Cipriani M, Caramia G, Zapparoli G (2011) Changes in wine aroma composition according to botrytized berry percentage: a preliminary study on amarone wine. *Food Technol Biotech* 49–4:529–535
26. Guth H (1997) Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *J Agr Food Chem* 45:3027–3032
27. Ferreira V, Lopez R, Cacho JF (2000) Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *J Sci Food Agr* 16:1659–1667
28. Ferreira V, Lopez R, Aznar M (2002) In: Jackson JF, Linskens HF (eds) *Molecular methods of plant analysis*. Springer-Verlag, Berlin
29. Culleré L, Escudero A, Cacho J, Ferreira V (2004) Gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of six premium quality Spanish aged red wines. *J Agr Food Chem* 52:1653–1660
30. López De Lerma N, García-Martínez T, Moreno J, Mauricio JC, Peinado RA (2012) Volatile composition of partially fermented wines elaborated from sun dried Pedro Ximénez grapes. *Food Chem* 135:2445–2452
31. Tosi E, Fedrizzi B, Azzolini M, Finato F, Simonato B, Zapparoli G (2012) Effects of noble rot on must composition and aroma profile of Amarone wine produced by the traditional grape withering protocol. *Food Chem* 130:370–375

CAPÍTULO 5

IDENTIFICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO VOLÁTIL DE UVAS DURANTE A MATURAÇÃO NA PLANTA E DURANTE O PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO EM AMBIENTE CONTROLADO: IMPACTO NO AROMA DOS VINHOS

Carolina Pretto Panceri^{1,2*}, Vinícius Caliari^{4,5}, Stefany Grützmann
Arcari³, Leandro Dias Araujo⁶, Paul Kilmartin⁶, Marilde T. Bordignon-
Luiz^{1*}

¹Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Campus Urupema, Urupema, SC, Brasil.

³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Campus São Miguel, São Miguel do Oeste, SC, Brasil.

⁴Epagri-Estação Experimental de Videira, Videira, SC, Brasil.

⁵Universidade do Oeste de Santa Catarina, Videira, SC, Brasil

⁶The University of Auckland, Wine Science, Auckland, New Zealand.

RESUMO

O controle da maturação aromática é um importante parâmetro para produção de vinhos Cabernet Sauvignon de qualidade. Esse processo fisiológico depende de condições climáticas do local de produção e por isso, conforme a safra, as uvas são colhidas antes de atingirem a maturação aromática completa. O objetivo deste trabalho foi identificar substâncias voláteis de uvas durante a maturação na planta e estudar o efeito do processo de desidratação em ambiente controlado como alternativa para complementar a maturação aromática de uvas, colhidas em diferentes estádios de maturação, analisando seu impacto sobre a composição volátil dos vinhos. Uvas Cabernet Sauvignon foram monitoradas durante maturação na planta e amostras de uva colhidas com 17 °Brix e 20 °Brix foram desidratadas 10%, 20%, 30% e 40% de seu peso inicial em ambiente controlado. A composição volátil da uva e do vinho foi determinada por microextração em fase sólida no modo *headspace* (HS-SPME) e cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas e detector de ionização em chama. A identificação dos voláteis da uva durante maturação na planta demonstrou que os ésteres estão presentes desde o início do *veraison* até a colheita e, conforme o aumento da maturação o número de substâncias C6 diminuiu. Nas uvas desidratadas em ambiente controlado foi observada a presença de voláteis como acetato de furfurila, L-mentol, γ -nonalactona e álcool furfurílico nos mostos de uva. Complexidade aromática foi observada nos vinhos elaborados a partir de uvas desidratadas devido a concentração de voláteis como, α -terpeniol, citronelol, acetato de etila, γ -nonalactona e também de 2-isobutil-3-metoxipirazina. A análise estatística multivariada demonstrou que a desidratação de 30% e 40% das uvas resulta em vinhos Cabernet Sauvignon com aromas típicos do processo de desidratação, especialmente devido as elevadas concentrações γ -nonalactona, podendo ser empregada como ferramenta alternativa para promover a qualidade aromática de vinhos produzidos com uvas colhidas com 17 °Brix e 20 °Brix.

Palavras-chave: Substâncias voláteis, Maturação, Vinho, Desidratação

5.1 INTRODUÇÃO

A qualidade dos vinhos está relacionada com diversos fatores dentro da cadeia produtiva, sendo que as características da uva utilizada para o processamento, desempenham papel fundamental, pois influenciam diretamente na sua composição química e perfil sensorial (CHANG; JUNG; HUR, 2014; BIDON et al., 2013; CONDE et al., 2007). A maturação da uva é um processo contínuo e complexo que modifica a composição dos diferentes tecidos do fruto (polpa, casca e sementes) e por isso, é monitorada para que a uva seja colhida com parâmetros adequados ao método de vinificação que será utilizado (GONZÁLEZ-BARREIRO et al., 2015; CONDE et al., 2007).

Tradicionalmente a maturação da uva pode ser classificada como tecnológica, fenólica e aromática. A maturação tecnológica corresponde ao período de maior concentração de açúcares e de menor acidez na polpa. A maturação fenólica da uva é alcançada quando se observa a maior concentração de antocianinas na película (variedades tintas) e baixa concentração dos taninos da semente em relação aos taninos totais. A maturação aromática, por sua vez, é observada quando ocorre redução dos aromas vegetais e os aromas frutados se destacam (MOIGNE; SYMONEAUX; JOURJON, 2008; CONDE et al., 2007). Apesar da maturação tecnológica ser a mais utilizada para definição da data de colheita, é importante monitorar a maturação fenólica e aromática, pois a composição e acúmulo de metabólitos secundários também é dependente da variedade e das características edafoclimáticas do local de cultivo (BIDON et al., 2013; CONDE et al., 2007). Esses parâmetros são essencialmente importantes para variedades como Cabernet Sauvignon e Sauvignon Blanc, as quais expressam caráter aromático frutado ou herbáceo conforme local de produção (BIDON et al., 2013, ROBINSON et al. 2011; GREEN et al., 2011; FALCÃO et al. 2007).

Nas regiões de altitude, as baixas temperaturas prolongam o ciclo produtivo de variedades como Cabernet Sauvignon, fazendo com que o período de maturação coincida com períodos chuvosos, causando perdas de produtividade e qualidade (MUNIZ et al., 2015). Por isso, alguns produtores optam em realizar a colheita da uva antecipadamente (somente com a maturação tecnológica), para reduzir as perdas econômicas. O monitoramento da maturação aromática é importante para variedades da família Cabernet Sauvignon, pois o que se observa em vinhos oriundos destas regiões, é uma elevada intensidade do aroma de pimentão verde (2-isobutil-3-metoxipirazina), considerado um

defeito sensorial. Na tentativa de evitar essa característica, muitos produtores buscam por alternativas, como no manejo do vinhedo (RYONA et al., 2008) ou nas práticas de vinificação (CAI et al., 2014; RYONA; REINHARDT; SACKS, 2012). Estudos de Panceri et al. (2017) sugere que a desidratação de uvas em ambiente controlado pode ser uma alternativa para promover a qualidade das uvas, que não atingem a maturação no campo, devido as adversidades climáticas. O processo de desidratação causa modificações na composição da uva, e por isso, os vinhos apresentam características diferenciadas como complexidade aromática (notas de café, baunilha, mel, caramelo, 'sotolon') e maior potencial de guarda (PANCERI et al., 2017; NOGUEROL-PATO et al., 2012; FIGUEIREDO-GONZÁLEZ et al., 2013; GONZÁLES-ÁLVEZ et al., 2013; REBOREDO-RODRÍGUEZ et al., 2015). Urcan et al. (2017) demonstraram que a desidratação de uvas Malvasia moscata pode promover a concentração e síntese de substâncias voláteis chave para qualidade dos vinhos fortificados.

Diferentes técnicas de desidratação podem ser aplicadas às uvas para vinificação: no vinhedo ou após a colheita; e, em condições naturais ou ambiente controlado (FIGUEIREDO-GONZÁLEZ et al., 2013). Nos processos de desidratação em ambiente controlado a definição de parâmetros como temperatura, umidade relativa e fluxo de ar são importantes para controlar o processo e também influenciam nas alterações físico-químicas da uva. Cirili et al. (2012) demonstraram que a desidratação de uvas em temperaturas baixas (10°C) evita a oxidação de voláteis, enquanto Urcan et al. (2017) observaram que uma desidratação lenta das uvas (18 °C e 40% de umidade relativa) proporciona uvas com alto teor de substâncias voláteis da classe C13-norisoprenoides.

Devido a importância da maturação aromática para a variedade de uva Cabernet Sauvignon, o objetivo deste trabalho foi identificar a composição volátil de uvas durante a maturação na planta e estudar o efeito do processo de desidratação em ambiente controlado como alternativa para a maturação aromática de uvas colhidas em dois diferentes estádios de maturação analisando seu impacto sobre a composição volátil dos vinhos.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 Reagentes e padrões

Os padrões analíticos de substâncias voláteis e uma mistura de hidrocarbonetos C8-C20 foi adquirida da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Etanol e cloreto de sódio foram adquiridos da Synth (Diadema, SP, Brasil). Água ultrapura foi obtida de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MS, USA). Todos os voláteis foram adquiridos com pureza igual ou superior a 98 % e para cada padrão, uma solução estoque a 100 mg L^{-1} foi preparada em etanol 50 % e conservada a $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.2.2 Uvas e processo de desidratação

Foram utilizadas uvas Cabernet Sauvignon cultivadas na região de Marari em Tangará, Santa Catarina, Brasil (lat. $27^{\circ} 11.026'S$, lon. $51^{\circ} 10.913'W$, altitude do vinhedo 1059 m, região moderadamente fria, classificada como Região II conforme Winkler Index) (SARTOR et al., 2017). Para identificação da composição volátil das uvas durante o período de maturação na planta, estas foram colhidas a cada 7 dias a partir do *veraison* (mudança de cor da baga) até atingirem o teor de sólidos solúveis totais de $20 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{Brix}$, totalizando 35 dias de monitoramento e seis coletas (0, 7, 14, 21, 28, 35 dias após o *veraison*).

Para estudar o efeito processo de desidratação em ambiente controlado sobre a maturação aromática, as uvas foram colhidas em dois estádios de maturação: $17 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{Brix}$ (21 dias após o *veraison*) e $20 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{Brix}$ (35 dias após o *veraison*). O processo de desidratação foi realizado em duplicata com 50 kg de uva colhida em cada estádio de maturação, os quais foram divididos em cinco amostras: amostras com desidratação de 10%, amostras com desidratação de 20%, amostras com desidratação de 30%, amostras com desidratação de 40% de seu peso inicial, e uma parcela foi mantida como controle (sem desidratar). A desidratação das uvas foi realizada em uma câmara comercial (515 m^3) com temperatura constante de $7 \text{ }^{\circ}\text{C}$, umidade relativa de 35% e fluxo de ar de $12 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. O processo de desidratação foi desenvolvido por uma vinícola do Sul do Brasil (patente: BRPI0804728), e está baseado na perda de água da baga para seu exterior devido o déficit de vapor de pressão, gerado pela baixa umidade e circulação de ar do ambiente em torno da uva (PANCERI et al., 2013).

Para realização das análises, mostos de uva foram obtidos a partir de 100 g de uva selecionadas aleatoriamente, manualmente esmagadas durante 7 minutos, e maceradas por 24 horas sob agitação (100 rpm), ao abrigo da luz (17 ± 1 °C). Os mostos obtidos foram filtrados e analisados quanto aos parâmetros físico-químicos (Tabela 1) e armazenados (-20 °C) até o momento das análises.

Tabela 1 - Parâmetros enológicos das amostras de uva durante o período de maturação na planta e desidratação em ambiente controlado.

Amostras de uva	SST	pH	Acidez Total
<i>Período de maturação (dias)^a</i>			
0	15,2	3,4	12,1
7	16,0	3,5	9,2
14	16,2	3,7	7,6
21	17,0	3,8	7,2
28	18,2	3,9	7,5
35	20,2	3,7	5,6
<i>Uvas desidratadas^b (17 °Brix)</i>			
10% ^b	19,0	3,6	9,8
20% ^b	21,7	3,5	11,8
30% ^b	25,0	3,5	11,5
40% ^b	26,0	3,4	10,1
<i>Uvas desidratadas^b (20 °Brix)</i>			
10% ^b	22,0	3,64	6,8
20% ^b	25,0	3,67	6,2
30% ^b	26,8	3,66	7,0
40% ^b	32,0	3,71	7,6

Os parâmetros enológicos foram determinados conforme métodos da OIV (2014).

SST: sólidos solúveis totais, expresso em °Brix. Acidez total está expressa em g L⁻¹ de ácido tartárico.

^aDias após o estágio de mudança de cor da baga (*veraison*).

^bPercentual de desidratação em relação ao peso inicial calculado a partir da fórmula [100 – (peso da amostra desidrata x 100/peso da amostra sem desidratação)].

5.2.3 Vinificação

Os vinhos foram produzidos a partir de uvas colhidas no estágio de maturação $17 \pm 1^\circ\text{Brix}$ (controle) e desidratadas 10%, 20%, 30% e 40% de seu peso inicial; e, uvas com $20 \pm 1^\circ\text{Brix}$ (controle) e desidratadas 10%, 20%, 30% e 40% de seu peso inicial. A vinificação foi realizada em duplicata a partir do desengace e esmagamento das uvas e, durante a obtenção do mosto foi adicionado metabissulfito de potássio ($10 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$) e enzimas pectinolíticas (Laffort, Lafase Fruit®, 30 mg kg^{-1}). Leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae* (Laffort, Zymaflore RX60®, 250 mg kg^{-1}) foram adicionadas ao mosto para iniciar a fermentação alcoólica. A maceração e a fermentação alcoólica ocorreram simultaneamente durante cinco dias. Quando a fermentação alcoólica terminou, os vinhos foram estabilizados a frio, clarificados com solução de bentonite (AEB Group, Bentogram®, 15 g hL^{-1}) e o teor de SO_2 livre foi corrigido para 30 mg L^{-1} . Os vinhos foram analisados quanto a composição físico-química (Tabela 2), engarrafados e armazenados ao abrigo da luz ($18 \pm 1^\circ\text{C}$).

As amostras de vinho foram codificadas como CS170, CS171, CS172, CS173 e CS174 para representar os vinhos produzidos com uvas colhidas à 17°Brix (controle) e produzidos com uvas desidratadas 10%, 20%, 30% e 40% respectivamente. As amostras correspondes produzidas com uvas colhidas com 20°Brix foram codificadas como CS200, CS201, CS202, CS203 e CS204.

Tabela 2 – Parâmetros enológicos dos vinhos produzidos com uvas colhidas em diferentes estádios de maturação e desidratadas em ambiente controlado.

	pH	Acidez Total	Acidez Volátil	Etanol %	Açúcar Residual	SO ₂ Livre	SO ₂ Total
<i>Vinhos (uva 17 °Brix)</i>							
CS170	3,5	7,6	0,5	8,67	3,0	30,9	96,0
CS171	4,0	5,4	0,7	11,30	2,7	37,3	98,1
CS172	4,0	8,1	0,5	12,07	2,9	24,5	100,3
CS173	4,0	9,4	0,6	14,37	4,1	18,1	87,5
CS174	4,0	9,8	0,7	16,63	4,3	18,1	64,0
<i>Vinhos (uva 20 °Brix)</i>							
CS200	3,4	7,4	0,5	10,50	2,4	27,7	167,5
CS201	3,6	6,7	0,6	11,90	2,1	30,9	75,7
CS202	3,6	8,6	0,7	13,93	36,7	27,7	114,1
CS203	3,6	7,8	0,6	15,13	40,3	21,3	128,0
CS204	3,6	9,7	1,1	15,93	57,3	24,5	109,9

Os parâmetros enológicos foram determinados conforme métodos da OIV, 2014. Acidez total está expressa em g L⁻¹ de ácido tartárico. Acidez volátil está expressa em g L⁻¹ de ácido acético. Açúcar residual está expresso em g L⁻¹ de glicose. SO₂ livre e total estão expressos em mg L⁻¹ de anidrido sulfuroso. CS170 = vinho produzido com uvas colhidas à 17 °Brix (controle); CS171 = vinho produzido com uvas colhidas à 17 °Brix desidratadas 10%; CS172 = vinho produzido com uvas colhidas à 17 °Brix desidratadas 20%; CS173 = vinho produzido com uvas colhidas à 17 °Brix desidratadas 30%; CS174 = vinho produzido com uvas colhidas à 17 °Brix desidratadas 40%; CS200 = vinho produzido com uvas colhidas à 20 °Brix (controle); CS201 = vinho produzido com uvas colhidas à 20 °Brix desidratadas 10%; CS202 = vinho produzido com uvas colhidas à 20 °Brix desidratadas 20%; CS203 = vinho produzido com uvas colhidas à 20 °Brix desidratadas 30%; CS204 = vinho produzido com uvas colhidas à 20 °Brix desidratadas 40%.

5.2.4 Análise de substâncias voláteis

5.2.4.1 Extração

As substâncias voláteis foram extraídas conforme método desenvolvido por Arcari et al. (2017) pela técnica de microextração em fase sólida no modo headspace (HS-SPME) utilizando uma fibra de divinilbenzeno/carboxeno/polidimetilsiloxano 50/30 µm (DVB/CAR/PDMS) de 1 cm (Supelco, Bellefonte, EUA), a qual foi condicionada de acordo com as recomendações do fabricante. A extração foi realizada em frascos de 20 mL sendo adicionado 5 mL da amostra e 1,5 g NaCl. O procedimento de HS-SPME foi realizado utilizando o amostrador automático Triplus-RSH (Thermo Fischer Scientific, USA) e o software ChromQuest (Thermo Fischer Scientific, USA). As amostras foram incubadas à 56 °C durante 5 min, sob

agitação contínua (250 rpm), a fibra foi exposta ao *headspace* por 55 mim. A dessorção dos voláteis foi realizada no modo ‘splitless’ direto no injetor do cromatógrafo à 250 °C por 2 min.

5.2.4.2 Análises CG-IT/MS

Para determinação qualitativa do perfil volátil das uvas foi utilizado cromatógrafo a gás CG-IT/MS Varian CP-3900 (USA) equipado com detector de massas *ion trap* Varian Saturn 2100T (USA) e software Saturn GC-IT/MS workstation versão 5.4. A separação cromatográfica foi realizada empregando coluna capilar ZB-Wax-Plus (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) da Zebron (Phenomenex, USA) e gás hélio 5.0 como carreador, com fluxo constante de 1 mL min⁻¹. A programação de temperatura foi realizada conforme método descrito por Arcari et al. (2017): a temperatura inicial do forno foi 40 °C mantida por 5 min, aumentando na velocidade de 2 °C min⁻¹ até 220 °C. Todos os espectros de massa foram obtidos por impacto de elétrons (70 eV), no modo varredura (25 – 650 m/z). A corrente de emissão foi 50 µA, com um tempo máximo de ionização de 25000 µs. A identificação dos voláteis foi realizada por comparação do tempo de retenção obtido para a amostra em relação aos padrões dos voláteis injetados sob as mesmas condições e, baseada nos espectros de massa confrontados àqueles presentes na base de dados espectrais do National Institute of Standards and Technology (NIST) MS 05, considerando similaridades acima de 70%. O índice de retenção (LTPRI – *linear temperature programmed retention index*) também foi calculado, usando uma mistura comercial de hidrocarbonetos (C8 - C20). A identificação dos demais voláteis presentes na amostra foi realizada comparando-se os LTPRI e os espectros de massa obtidos para a amostra com os espectros de massa da base de dados espectrais NIST e LTPRI da literatura.

5.2.4.3 Análises GC/FID

As análises quantitativas dos voláteis foram realizadas utilizando um cromatógrafo a gás Thermo Scientific Trace 1310, equipado com detector de ionização em chama (FID), injetor automático TriPlus RHS, e software ChromQuest 5.0 versão 3.2.1 (Thermo Fischer Scientific – MA, USA). A separação cromatográfica foi realizada empregando coluna capilar ZB-Wax-Plus (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) da Zebron (Phenomenex, USA) e gás nitrogênio de alta pureza como carreador, com fluxo constante de 1 mL min⁻¹. A temperatura inicial do forno foi

40 °C mantida por 5 min, aumentando na velocidade de 2 °C min⁻¹ até 220 °C. A quantificação foi realizada por padronização interna, com 4-metil-2-pentanol como padrão interno (solução hidroalcoólica 50% na concentração de 1 g L⁻¹). A performance do método analítico foi investigada previamente indicando boa linearidade ($r^2 > 0,98$), e limites de detecção (LD) entre 0,06 µg L⁻¹ e 23,09 µg L⁻¹, limites de quantificação (LQ) entre 0,29 µg L⁻¹ e 67 µg L⁻¹ (ARCARI et al., 2017).

5.2.4.4 Análise de 2-isobutil-3-metoxipirazina

A análise de 2-isobutil-3-metoxipirazina (IBMP) foi realizada por HS-SPME/GC-MS de acordo com método desenvolvido por Parr, Green, White e Sherlock (2007) e posteriormente alterado por Parish et al. (2016). As amostras foram preparadas em frascos de 20 mL contendo 1,8 mL de amostra, 5,12 mL de água deionizada, 80 µL do mix de padrão interno (d3-3-isobutil-2-metoxipirazina e 2-metoxi-3-metilpirazina) e 3,0 g de cloreto de sódio. A amostra foi incubada a 40 °C sob agitação (500 rpm) por 5 minutos e a IBMP foi extraída utilizando uma fibra de 1 cm (DVB/CAR/PDMS). A dessorção da IBMP ocorreu diretamente no injeto do cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrofotômetro de massas (Shimadzu GCMS-QP2010) equipado com uma coluna capilar de 30 m x 0,25 mm (Restek RTX5M). A injeção ocorreu no modo *splitless* a 205 °C por 10 minutos utilizando gás hélio como carreador na velocidade de 1,8 mL min⁻¹. A temperatura inicial do forno foi de 60 °C, mantida por 5 minutos e aumentou na velocidade de 4 °C por minuto até atingir 170 °C e posteriormente a temperatura aumentou para 204 °C na velocidade de 50 °C. As temperaturas da *interface line*, da fonte de íons e do quadrupolo foram 250 °C, 230 °C e 150 °C respectivamente. Os espectros de massa foram obtidos a 70 eV no modo positivo de monitoração de íons (SIM).

5.2.4.5 OAV

O valor de atividade olfativa (*odor activity value*, OAV) foi calculado como a razão entre a concentração de cada volátil e o limiar de percepção descrito na literatura (NOGUEROL-PATO et al., 2012).

5.2.5 Análise estatística

Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados são as médias ± desvio padrão. As análises estatísticas foram realizadas

utilizando o programa STATISTICA v. 7.0 (2001) (StatSoft Inc., Tulsa, USA). One-way ANOVA foi realizada e, as diferenças significativas foram determinadas pelo teste de Tukey HSD ($p \leq 0,05$). Também foram realizadas análise de componentes principais e análise de cluster.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Identificação da composição volátil de uvas durante a maturação na planta e efeito do processo de desidratação em ambiente controlado

Durante o período de maturação na planta e processo de desidratação das uvas Cabernet Sauvignon, 68 voláteis foram identificados por CG-IT/MS (Tabela 3). Os voláteis encontrados em maior número nas uvas Cabernet Sauvignon pertencem ao grupo químico dos ésteres (32) seguido pelos álcoois (18), ácidos graxos (9), aldeídos (3), terpenos (2), C13-norisoprenoides (2), lactona (1) e metoxipirazina (1).

Tabela 3. Continuação

TR	Substância	LTPRI Cal.	Método de identificação	Descritor de odor ³	Período de Maturação ¹						Porcentagem de desidratação (%) ²							
					0	7	14	21	28	35	10%	20%	30%	40%	10%	20%	30%	40%
					Uvas colhidas com 20 Brix						Uvas colhidas com 20 Brix							
<i>Ácidos graxos</i>																		
39,657	Ácido trasecúico	107	MS(82)	Tostado	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47,14	Ácido isovaléico	1280	STD:MS(90)	Queijo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
49,285	Ácido Propanoico	1308	STD:MS(71)	Queijo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
52,368	Ácido heptáico	1372	STD:MS(9)	Doce, murchez	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
62,627	Ácido hexanoico	1650	STD:MS(94)	Queijo	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
78,385	Ácido nonanoico	1948	STD:MS(9)	Queijo, cremoso	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
83,079	Ácido octanoico	1975	STD:MS(96)	Recheio, queijo, animal, desagradável	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
83,099	Ácido decanoico	1976	STD:MS(92)	Gotum, cremoso, animal	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-
92,129	Ácido dodecanoico	2029	STD:MS(86)	Gotumoso	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Terpenos</i>																		
24,916	Limoneno	929	STD:MS(99)	Limão, laranja	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
54,650	α-terpineol	1608	STD:MS(96)	Pinho, eufóico, linal	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Lactonas</i>																		
71,743	γ-nonolactona	1909	STD:MS(87)	Coco, pêssego	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>C-E nootropenóides</i>																		
61,231	β-damaenona	1622	STD:MS(90)	Mex, castanha, linal, linal	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
67,321	β-ionona	1879	STD:MS(83)	Violeta, linal, linal, rosa	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

1 Dias após o estágio de mudança de cor da baga (veratison).

2 Percentual de desidratação em relação ao peso inicial.

3 Descrições baseadas na base de dados Flavour net (www.flavournet.org) e The Good Scents Company (www.thegoodscentscompany.com).

4 +, indica que a substância foi detectada; -, indica que a substância não foi detectada.

TR = Tempo de retenção, STD = espectro de massas e índice de retenção concordando com o padrão do volátil.

MS = espectro de massas concordando com a base de dados espectrais NIST (% de similaridade). LTPRI = índice de retenção (linear temperature programmed retention index).

Durante o período de maturação das uvas no vinhedo e durante o processo de desidratação em ambiente controlado observou-se que o número de voláteis pertencentes aos grupos químicos dos ésteres, álcoois e ácidos graxos respondem por 83 a 92% da fração volátil total das uvas. Dentre os ésteres identificados destacam-se os acetatos de álcoois superiores (acetato de etila, acetato de isobutila, acetato de hexila, acetato de isoamila e cinamato de etila), ésteres de ácidos graxos (butanoato de etila, hexanoato de etila e miristrato de isopropila) e ésteres polares (succinato de dietila). Ésteres etílicos superiores (decanoato de etila, propionato de etila e octanoato de etila) bem como, acetato de feniletila e laurato de etila, foram identificados apenas nas amostras no final da maturação (21 a 35 dias após a troca de cor das bagas) e também nas uvas que foram desidratadas 10%, 20%, 30% e 40% de seu peso inicial. Alguns ésteres foram identificados apenas nas amostras de uvas desidratadas: butanoato de propila, 2-metilbutanoato de etila, hexanoato de metila, butanoato de pentila, decanoato de etila e lactato de etila. Os ésteres são responsáveis pelos aromas frutados e florais das uvas e dos vinhos, e conforme Kalua e Boss (2009) estão presentes em uvas Cabernet Sauvignon desde as primeiras fases do desenvolvimento da baga, no entanto suas concentrações podem oscilar durante este período (CHANG; JUNG; HUR, 2014).

Os álcoois superiores 1-hexanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-feniletanol, cis-3-hexen-1-ol, trans-2-hexen-1-ol, 2-nonanol, 1-undecanol e 1-tridecanol foram identificados desde o início da maturação das uvas, sendo que com o avanço da maturação alguns álcoois C6 não foram mais detectados, principalmente cis-3-hexen-1-ol e trans-2-hexen-1-ol. Urcan et al. (2017) também observaram que uvas *Malvasia moscata* com 20,5 °Brix apresentaram menores teores de trans-2-hexen-1-ol que uvas com 17,7 °Brix. Os álcoois C6 apresentam aroma herbáceo e sua redução é importante para qualidade final dos vinhos (BIDON et al., 2013). Observa-se que as uvas desidratadas apresentaram também os álcoois L-mentol e furfurílico os quais juntamente com ésteres e C13-norisoprenóides, proporcionam complexidade aromática aos vinhos (ESCUADERO et al., 2007).

O número de voláteis pertencentes aos grupos químicos dos terpenos, metoxipirazinias, fenóis, C13-norisoprenóides, aldeídos e lactonas participam de 6 a 15% da fração volátil das uvas. A presença destes voláteis é importante na uva, pois geram complexidade aromática e atuam em sinergismo com as demais substâncias voláteis do vinho (ROBINSON et al., 2011). Apenas as formas livres de α -terpineol e limoneno foram identificados nas amostras de uva. O α -terpineol foi

observado em todas as amostras de uva e o limoneno foi encontrado em amostras de uvas desidratadas. Apesar de estudos demonstrarem que a concentração de terpenos livres pode aumentar progressivamente com a maturação da uva e com a desidratação (URCAN et al., 2017), nas uvas os terpenos encontram-se principalmente glicosilados, os quais são liberados por ação enzimática durante a fermentação alcoólica do vinho (REBOREDO-RODRÍGUEZ et al., 2015).

Durante o período de maturação das uvas no vinhedo foi identificado o volátil 3-isobutil-2-metoxipirazina, o qual é responsável pelo aroma herbáceo característico em vinhos das variedades Cabernet Sauvignon (FALCÃO et al., 2007; GONZÁLEZ-BARREIRO et al., 2015). Sua presença foi observada desde o início da maturação da uva e também nas amostras de uvas desidratadas 10%, 20%, 30% e 40%.

Após 21 dias da troca de cor das bagas foram identificados os voláteis benzaldeído, β -damacenona e β -ionona, os quais também foram detectados nas amostras de uvas desidratadas. Destaca-se que furfural e γ -nonalactona foram identificados apenas nas uvas desidratadas. A presença de aldeídos e lactonas juntamente com substâncias C13-norisopreniodes são importantes para a variedade Cabernet Sauvignon pois auxiliam na complexidade aromática dos vinhos e ainda podem reduzir a percepção de aromas como 3-isobutil-2-metoxipirazina (ESCUADERO et al., 2007).

5.3.2 Impacto da desidratação das uvas no perfil volátil dos vinhos

A composição volátil das amostras de vinho Cabernet Sauvignon está apresentada na Tabela 4. Voláteis pertencentes ao grupo químico dos terpenos, ésteres, álcoois superiores, ácidos graxos, C13-norisoprenoides e lactonas, foram quantificados, totalizando 31 substâncias analisadas.

Tabela 4. Composição volátil de vinhos Cabernet Sauvignon (µg L⁻¹) produzidos com uvas colhidas em diferentes estádios de maturação e desidratadas em diferentes percentuais

Alcoois superiores	Vinhos produzidos a partir de uvas colhidas com 17° Brix					Vinhos produzidos a partir de uvas colhidas com 20° Brix				
	CS170	CS171	CS172	CS173	CS174	CS200	CS201	CS202	CS203	CS204
Limiar de percepção ^a µg L ⁻¹										
1-propanol	3589,31 ±97,70def	2996,77 ±92,42ef	5082,2 ±310,90cd	2382,88 ±257,10f	4511,98 ±297,70de	7663,82 ±433,32b	12687,86 ±12,46a	7120,8 ±218,59b	6638,21 ±25,24bc	3485,12 ±217,49def
1-butanol	14991,92 ±1600,79c	12720,61 ±748,0cd	20326,31 ±1213,67d	9598,36 ±670,74d	12404 ±101,72cd	24976,16 ±1558,18b	36666,96 ±319,16a	27774,42 ±1017,31b	25279,6 ±281,64b	13736,11 ±823,54c
1-hexanol	181,46 ±24,10bc	198,46 ±8,92de	388,14 ±130,53a	145,59 ±3,27de	102,04 ±2,37de	257 ±9,26b	150,98 ±1,08bd	103,82 ±10,27cde	129,1 ±8,15cd	84,01 ±5,32cde
Alcool furfúrico	162,51 ±17,64c	477,5 ±16,79c	1114,12 ±53,74c	1844,95 ±94,55c	5038,98 ±318,34a	199,94 ±3,85c	1200,4 ±52,77c	2144,57 ±57,46c	2144,57 ±98,70ab	4453,5 ±28,65ab
2-feniletanol	57075,96 ±5812,67c	43564,35 ±4849,35cd	17064,19 ±6184,38e	38344,56 ±6264,81d	32695,19 ±1164,49de	118946,16 ±5232,60b	236794,24 ±11197,25a	133740,05 ±1646,78b	119957,99 ±6335,46b	137093,56 ±2635,03b
<i>Ésteres</i>										
Acetato de etila	509,47 ±3,25d	2761,95 ±309,07c	5277,23 ±942,18ab	4952,38 ±546,76ab	5999,01 ±347,25a	1243,17 ±100,65d	1560,71 ±19,06d	1578,09 ±53,86d	4265 ±10,34b	5522,64 ±98,06a
Acetato de isoamila	183,88 ±8,68b	148,53 ±0,31c	138,5 ±11,68cd	126,87 ±1,80d	126,92 ±5,90d	145,27 ±2,35cd	195,45 ±3,31b	251,21 ±16,41a	186,6 ±2,56b	129,76 ±2,60cd
Acetato de feniletila	186,36 ±10,97bcd	96,39 ±6,39cd	246,89 ±113,10bc	47,74 ±13,46cd	78,93 ±1,56cd	34,5 ±0,25c	661,56 ±59,15a	724,01 ±125,05a	286,7 ±0,52b	260,25 ±0,73b
Octanoato de etila	97,62 ±20,25b	236,57 ±0,64a	81,29 ±4,99bc	41,73 ±8,34cd	215,19 ±4,20a	67,09 ±1,60bcd	64,88 ±3,98bcd	51,79 ±1,24cd	51,12 ±0,94cd	31,61 ±4,57d
Isovalerato de etila	534,93 ±108,07d	561,01 ±52,76cd	875,3 ±294,62bc	1408,41 ±147,88a	1007,27 ±82,04b	524,3 ±51,26d	517 ±4,38d	544,62 ±26,03cd	791,95 ±24,01bcd	632,16 ±41,23cd
Hexanoato de etila	89,24 ±12,66ab	61,6 ±4,95abc	33,93 ±12,13c	32,15 ±1,07c	50,72 ±3,40bc	61,09 ±9,02abc	78,37 ±6,01ab	51,24 ±0,38bc	93,04 ±9,64a	35,73 ±1,48c
Butanoato de etila	2,8 ±0,01b	2,7 ±1,16b	2,48 ±0,08b	5,62 ±2,59a	1,59 ±0,15b	1,57 ±0,28b	0,42 ±0,02b	0,88 ±0,06b	1,67 ±0,07b	0,97 ±0,02b
Undecanoato de etila	0,31 ±0,01a	1,05 ±0,14bc	0,65 ±0,03cd	1,28 ±0,20bc	1,09 ±0,20bc	2,89 ±0,40a	2,43 ±0,08a	0,31 ±0,09d	2,36 ±0,03a	0,5 ±0,13cd
Laurato de etila	12,57 ±0,01c	12,92 ±2,33bc	23,49 ±2,33bc	15,55 ±1,44c	19,72 ±4,32c	14,69 ±1,04c	18,7 ±0,69c	18,97 ±9,18c	47,12 ±8,39a	33,46 ±0,17b
Lactato de etila	565,34 ±32,13abc	1586,41 ±74,96a	1179,01 ±37,36ab	473,51 ±7,98bc	114,98 ±7,01c	265,5 ±4,20bc	831,57 ±6,59abc	89,91 ±10,33c	92,14 ±12,70c	136,92 ±1,85bc
Succinato de etila	500,22 ±58,69b	1456,4 ±80,80a	69,73 ±1,96d	67,14 ±6,54d	79,77 ±9,00d	36,16 ±3,78d	92,4 ±12,77d	196,59 ±2,78cd	182,88 ±8,49cd	846,28 ±57,65b

Tabela 4. Continuação

	Vinhos produzidos a partir de uvas colhidas com 17°Brix					Vinhos produzidos a partir de uvas colhidas com 20°Brix				
	CS170	CS171	CS172	CS173	CS174	CS200	CS201	CS202	CS203	CS204
<i>Ácidos graxos</i>										
Ácido isovalérico	1286,72 ±42,68e	880 2±35,08e	3373,06 ±87,86de	1481,63 ±77,92e	23656,26 ±311,29b	5626,14 ±92,27cd	1112,92 ±69,27e	9193,13 ±821,40c	39198,7 ±895,42a	23397,09 ±299,50b
Ácido butanoico	121,97 ±11,60b	371,89 ±17,54b	532,17 ±64,41a	295,22 ±21,96b	27,54b ±21,96b	452,15 ±34,35	462,68 ±23,68b	325,93 ±41,91b	651,4 ±40,12b	296,72 ±91,43b
Ácido pentanoico	88,55 ±2,63	108,17 ±71,71b	272,91 ±69,80b	445,5 ±11,65b	1567,65 ±91,79c	242,35 ±31,01b	769,32 ±30,79b	414,39 ±27,21b	1164,35 ±26,31a	1346,12 ±64,22a
Ácido isobutírico	200000 ^A ±386,63ef	3933,09 ±929,23ef	8151,93 ±2880,17def	10740,45 ±1485,05cd	29645,83 ±1735,39a	9168,81 ±4518,40cde	14776,38 ±550,58bc	14298,88 ±171,74bc	16892,57 ±225,85b	3147,56 ±1776,74f
Ácido octanoico	11603,61 ±405,70a	9630,61 ±502,40a	168,15 ±54,75ef	1349,89 ±37,90cde	912,98 ±58,93bcd	647,26 ±40,65def	1717,45 ±199,76bc	472,52 ±176,70ef	1977,57 ±344,88b	93,93 ±8,66f
Ácido nonanoico	3000 ^A ±4,58a	86,07 ±4,58a	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.
Ácido decanoico	1000 ^A ±0,79cd	10,71 ±0,79cd	6,94 ±1,12d	14,01 ±5,71bc	7,78 ±8,58cd	4,48 ±0,27cd	22,16 ±2,04b	60,07 ±2,39a	8,92 ±0,32cd	4,03 ±0,82cd
Ácido undecanoico	-	-	2,23 ±3,36b	34,85 ±0,98d	2,17 ±0,15d	8,46 ±0,78cd	19,85 ±0,51cd	66,35 ±9,76a	22,32 ±5,33cd	17,5 ±2,61cd
Ácido 10-	-	-	32,26 ±4,65b	125,43 ±3,48a	22,74 ±0,32ab	10,37 ±2,24b	24,11 ±8,07ab	40,85 ±1,57ab	17,47 ±0,58b	11,81 ±1,74b
Ácido hexanoico	420 ^B ±8,21a	367,54 ±3,41b	230,01 ±3,47b	195,1 ±2,32b	193,46 ±3,221b	260,17 ±6,88b	193,09 ±2,73b	193,8 ±1,42b	191,32 ±0,27b	193,58 ±1,18b
<i>Terpenos</i>										
α-terpenol	9,48 ±0,34f	8,61 ±0,92f	9,27 ±0,42f	237,66 ±7,65bc	212,7 ±1,06cd	59,17 ±0,88e	67,69 ±0,97e	317,5 ±1,43a	268,29 ±6,99b	183,27 ±5,07d
Chironolol	100 ^A n.q.	n.q.	n.q.	2481,99 ±73,23a	1082,78 ±32,33ab	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	±91,69b
<i>C13-mariçompenóis e Lactonas</i>										
β-damascena	361,24 ±35,72b	969,12 ±0,19a	23,87 ±0,60e	184,87 ±14,16c	83,15 ±1,22d	31,65 ±1,97e	62,1 ±1,05de	34,21 ±9,59e	208,58 ±2,53c	39,5 ±8,78de
α-ionona	0,64 ±0,22a	0,09 ±0,001bcd	0,1 ±0,002bcd	0,22 ±0,01bc	0,01 ±0,01d	0,28 ±0,001b	0,1 ±0,01bcd	0,07 ±0,01bcd	0,03 ±0,001cd	0,05 ±0,001cd
γ-nonilactona	30 ^B ±12,72e	75,78 ±133,48	342,28 ±110,16cd	296,4 ±93,95cde	1169,39 ±135,67a	286,4 ±108,11cde	724,85 ±37,81b	354,82 ±102,00cd	953,08 ±6,34ab	459,48 ±72,60c

Os resultados são as médias ± desvio padrão (n=3). Letras minúsculas na mesma linha representam diferença significativa entre amostras conforme teste de Tukey (p≤0,05). *n.q. não quantificado.

#Linha de percepção olfativa disponível na literatura: Awekelle et al., 2014; Besculdero et al., 2007.

CS170 = vinho produzido com uvas colhidas à 17°Brix desidratadas 10%; CS171 = vinho produzido com uvas colhidas à 17°Brix desidratadas 20%; CS172 = vinho produzido com uvas colhidas à 17°Brix desidratadas 30%; CS173 = vinho produzido com uvas colhidas à 17°Brix desidratadas 40%; CS174 = vinho produzido com uvas colhidas à 20°Brix (controle); CS200 = vinho produzido com uvas colhidas à 20°Brix desidratadas 10%; CS201 = vinho produzido com uvas colhidas à 20°Brix desidratadas 20%; CS202 = vinho produzido com uvas colhidas à 20°Brix desidratadas 30%; CS203 = vinho produzido com uvas colhidas à 20°Brix desidratadas 40%; CS204 = vinho produzido com uvas colhidas à 20°Brix desidratadas 50%.

Os vinhos produzidos com uvas controle apresentaram composição volátil diferente conforme o grau de maturação da uva. O vinho CS200 apresentou maiores concentrações totais de álcoois superiores, que o vinho CS170 (Tabela 4). Destaca-se que o volátil 2-feniletanol que contribuiu para aromas frutados e florais (rosa) de todos os vinhos, sendo que sua concentração foi maior nos vinhos produzidos com uvas colhidas com 20 °Brix. O percentual de desidratação aplicado resultou na redução do teor de álcoois superiores nos vinhos, independente do estágio de maturação inicial da uva, com destaque para 1-hexanol que apresentou $OAV < 1$ nos vinhos produzidos com uvas desidratadas 40%. Menores concentrações de álcoois superiores em vinhos produzidos a partir de uvas desidratadas já foram observadas em outros estudos (PANCERI et al., 2017; NOGEROL-PATO et al., 2012) e essa diminuição pode estar relacionada com a concentração de aminoácidos no mosto e com a atividade metabólica das leveduras. Observa-se ainda que os vinhos produzidos com uvas desidratadas 40% apresentaram concentrações totais de álcoois superiores semelhantes (54752,19 e 56852,31 $\mu\text{g L}^{-1}$) e que o álcool furfúrico apresentou $OAV > 1$ nestes vinhos, contribuindo para o aroma de queimado/tostado destas amostras.

Os ésteres são substâncias voláteis importantes para a complexidade aromática dos vinhos, pois contribuem com notas frutadas e florais (GONZÁLEZ-BARREIRO et al., 2015). Conforme Tabela 4, o processo de desidratação resultou no incremento da concentração total de ésteres nas amostras de vinho. O vinho CS174, apresentou concentração total de ésteres igual a 7698,03 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o vinho CS204 de 7433,17 $\mu\text{g L}^{-1}$, não havendo diferença estatística significativa (Teste de Tukey $p \leq 0,05$) entre eles. Dentre os ésteres quantificados, o acetato de isoamila e o hexanoato de etila apresentaram $OAV > 1$ para todos os vinhos contribuindo com aroma frutado de banana e morango respectivamente. Destaca-se ainda que os voláteis isovalerato de etila e acetato de feniletila apresentaram $OAV > 1$ nos vinhos produzidos com uvas desidratadas. Os demais ésteres apresentaram concentrações abaixo do limiar de percepção olfativa, no entanto a atuação destas substâncias em sinergismo com outras moléculas poderá contribuir para o aroma dos vinhos (URCAN et al., 2017; WELKE et al., 2014; NOGEROL-PATO et al., 2012). Estudos demonstram que o efeito da desidratação de uvas sobre a composição dos ésteres do vinho é variável (NOGEROL-PATO et al., 2012; GENOVESE et al., 2007) por isso, o teor final de ésteres encontrado nos vinhos estudados deve-se provavelmente a um balanço entre as concentrações iniciais da uva (efeito do estágio de maturação),

concentração gerada pelo processo de desidratação, bem como com a atividade metabólica das leveduras durante o processo de fermentação (ROBINSON et al., 2014).

Nas amostras de vinhos produzidos com uvas desidratadas observou-se aumento significativo na concentração de ácidos graxos. Ácido butanoico foi quantificado em todas as amostras, e apresentou $OAV > 1$, principalmente nos vinhos produzidos com uvas desidratadas, sendo que sua concentração foi maior conforme o aumento do percentual de desidratação aplicado. O ácido octanoico também contribuiu com o aroma dos vinhos, sendo que sua contribuição reduziu conforme o percentual de desidratação aplicada às uvas. Observa-se que o vinho CS174 apresenta concentração total de ácido graxos semelhante ao vinho CS203. Estudos demonstraram que a desidratação gera aumentos no teor de ácidos graxos dos vinhos, principalmente em relação aos ácidos isobutírico, hexanoico, octanoico e butanoico (URCAN et al., 2017; PANCERI et al. 2017; NOUGEROL-PATO et al., 2012).

Todos os vinhos apresentaram concentrações de γ -nonalactona, sendo que os vinhos produzidos a partir de uvas colhidas com 20 °Brix apresentaram maior concentração inicial em relação aos vinhos produzidos com uvas colhidas com 17 °Brix. O processo de desidratação resultou no incremento das concentrações deste volátil, sendo que o vinho CS174 apresentou concentrações semelhantes ao CS203. As lactonas já foram descritas por outros autores como possíveis marcadores do processo de desidratação e, sua presença proporciona complexidade aos vinhos contribuindo com aromas agradáveis de coco (ROBINSON et al., 2014; NOUGEROL-PATO et al., 2012).

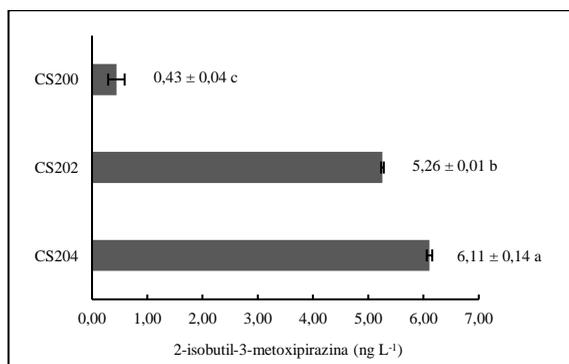
O grau de maturação das uvas influenciou significativamente a concentração dos aromas primários nos vinhos. Os vinhos produzidos com uvas colhidas a 17 °Brix apresentaram maiores concentrações de β -damacenona, enquanto que os vinhos produzidos com uvas colhidas a 20 °Brix apresentaram maiores concentrações de α -terpeniol. A desidratação aplicada às uvas resultou no incremento de α -terpeniol nos vinhos. Citronelol também foi quantificado nos vinhos oriundos de uvas desidratadas 30% e 40%, neste caso esses voláteis contribuíram para a complexidade aromática do produto, apresentando $OAV > 1$. O aumento da concentração de terpenos em vinhos produzidos com uvas desidratadas já foi observado em outros estudos e pode ser justificado pelos efeitos da desidratação sobre a parede celular da baga (local onde essas substâncias estão localizadas), juntamente com efeito de

concentração, devido à perda de água da baga durante o processo (ROBINSON et al., 2014; MORENO et al., 2008).

A substância 2-isobutil-3-metoxipirazina (IBMP) é conhecida pelo aroma herbáceo característico de pimentão verde em vinhos da variedade Cabernet Sauvignon, a qual apresenta um limiar de percepção olfativo baixo (2 ng L⁻¹ em água, 5 ng L⁻¹ em solução modelo e 15 ng L⁻¹ em vinho) (Roujou De Boubée et al., 2000). A presença de IBMP nos vinhos está associada ao seu estágio de maturação, visto que elevadas concentrações são observadas em uvas verdes, sendo considerado um defeito olfativos dos vinhos (Franc, David e Revel, 2009; Falcão et al., 2007). Falcão et al. (2007) estudaram o aroma de vinhos Cabernet Sauvignon produzidos em regiões de altitude de Santa Catarina e observaram concentrações de IBMP entre 8,4 e 42,8 ng L⁻¹.

Conforme resultados da Figura 1, IBMP foi quantificada nas amostras de vinho CS200, CS202 e CS204 e observa-se que os vinhos produzidos com uvas desidratadas 20% e 40% apresentam maiores teores de IBMP que o vinho controle. Sugere-se que o aumento da concentração de IBMP nos vinhos produzidos com uvas desidratadas esteja relacionado com o efeito de concentração gerado pela perda de água durante o processo.

Figura 1 – Concentração de 2-isobutil-3-metoxipirazina (ng L⁻¹) em vinhos produzidos com uvas colhidas a 20 °Brix (CS200) e desidratadas 20% (CS202) e 40% (CS204) de seu peso inicial. Os resultados são as médias ± desvio padrão (n=3). Letras diferentes representam diferença significativa entre amostras conforme teste de Tukey (p≤0,05).



Apesar do processo de desidratação aplicado ter aumentado a concentração de IBMP nas amostras CS202 e CS204, estudos anteriores

realizados por Panceri et al. (2017), demonstraram que a desidratação em ambiente controlado aumenta a concentração de outras substâncias voláteis nos vinhos e reduz a intensidade sensorial do aroma vegetal (pimentão verde e grama cortada). Outras pesquisas com uvas desidratadas, apontam que este processo resulta em vinhos com características sensoriais associadas a especiarias, café, mel e baunilha (REBOREDO-RODRÍGUEZ et al., 2015; NOGUEROL-PATO et al. 2012; GONZÁLES-ÁLVEZ et al., 2013).

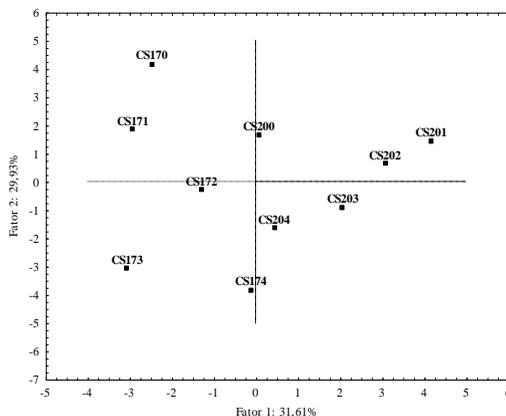
Neste sentido, a diminuição da percepção de aromas herbáceos (pimentão verde) em vinhos de uvas desidratadas, pode estar associada a presença de maior número e concentração de moléculas voláteis de outras classes químicas como ésteres, C-13 norisoprenoides, terpenos, ácidos graxos e lactonas, aumentando a complexidade aromática desses vinhos, atuando em sinergismo e reduzindo a percepção de aromas herbáceo como de pimentão verde oriundo do IBMP (BIDON et al., 2014; ESCUDERO et al., 2007).

Análise de componentes principais (ACP) foi empregada com objetivo de verificar o impacto do estágio de maturação e do percentual de desidratação das uvas sobre as características voláteis dos vinhos Cabernet Sauvignon. As análises foram realizadas com base nas substâncias voláteis (Tabela 4) que contribuíram para a separação das amostras os quais foram determinados por uma análise de correlação prévia (dados não mostrados).

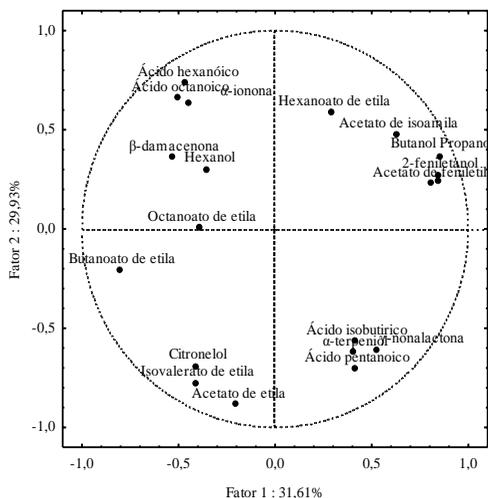
Observa-se na Figura 2 A, os primeiros componentes explicam em torno de 62% da variabilidade total dos resultados. As amostras foram agrupadas em relação ao estágio de maturação em que foram colhidas pelo Fator 1. Em relação ao Fator 2, as amostras controle e com percentuais de desidratação de 10% ficaram localizadas no lado positivo, enquanto que as amostras com maiores percentuais de desidratação (30% e 40%) ficaram localizados no lado negativo deste fator. Os vinhos produzidos com uvas controle e desidratadas 10% foram associados com as variáveis ácido hexanoico e octanoico, α -ionona e β -damascenona, hexanol, butanol, propanol e 2-feniletanol, bem como hexanoato de etila e acetato de isoamila (Fig. 2 B). Por outro lado, as amostras produzidas com uvas desidratadas 30% e 40% foram relacionadas com as variáveis ácido isobutírico e pentanoico, isovalerato de etila e acetato de etila, bem como α -terpeniol, citroneol e γ -nonalactona. Isso demonstra que níveis mais acentuados de desidratação (30% e 40%) resulta em vinhos com aromas característicos como γ -nonalactona, o qual pode ser utilizado como marcador do processo.

Figura 2. Análise de Componentes Principais dos voláteis de vinhos Cabernet Sauvignon produzidos a partir de uvas colhidas em dois estádios de maturação e desidratadas em diferentes percentuais. CS170 = vinho produzido com uvas colhidas à 17 °Brix (controle); CS171 = vinho produzido com uvas colhidas à 17 °Brix desidratadas 10%; CS172 = vinho produzido com uvas colhidas à 17 °Brix desidratadas 20%; CS173 = vinho produzido com uvas colhidas à 17 °Brix desidratadas 30%; CS174 = vinho produzido com uvas colhidas à 17 °Brix desidratadas 40%; CS200 = vinho produzido com uvas colhidas à 20 °Brix (controle); CS201 = vinho produzido com uvas colhidas à 20 °Brix desidratadas 10%; CS202 = vinho produzido com uvas colhidas à 20 °Brix desidratadas 20%; CS203 = vinho produzido com uvas colhidas à 20 °Brix desidratadas 30%; CS204 = vinho produzido com uvas colhidas à 20 °Brix desidratadas 40%.

A)



B)



5.4 CONCLUSÃO

Neste estudo foi possível verificar que o estágio de maturação, influenciou a composição volátil dos vinhos. Vinhos produzidos com uvas colhidas a 20 °Brix apresentaram maiores concentrações de 2-feniletanol, acetato de etila, undecanoato de etila, laurato de etila, ácido isovalérico, ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido isoburítico e α -terpeniol em relação aos vinhos produzidos com uvas colhidas a 17 °Brix.

Os vinhos produzidos a partir de uvas desidratadas em ambiente controlado apresentaram composição volátil distinta em relação aos vinhos controle. A desidratação das uvas aumentou a concentração de ésteres, terpenos, C-13 norisoprenoides, ácidos graxos e lactonas. Com o auxílio da análise de componentes principais pode-se concluir que a desidratação das uvas em 30% e 40%, resulta em vinhos Cabernet Sauvignon com aromas típicos do processo, especialmente devido as elevadas concentrações de γ -nonalactona. Assim, a desidratação de uvas em ambiente controlado torna-se uma alternativa para promover a qualidade aromática de uvas colhidas com 17 °Brix ou 20 °Brix. Todavia, mais investigações são necessárias, principalmente quanto as características sensoriais utilizando testes discriminativos para verificar como este processo impacta na aceitação do produto pelos consumidores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (MCT/CNPQ N° 14/2012), CAPES e FAPESC (TR2012000475) pelo suporte financeiro. Agradecemos a Vinícola Panceri Ltda, EPAGRI-Estação experimental de Videira e ao Programa de Ciência do Vinho da Universidade de Auckland (NZ) pela parceria e assistência durante a realização deste trabalho.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As alterações na composição química de mostos e vinhos, oriundos de uvas desidratadas em ambiente controlado, foram investigadas com o objetivo de promover a qualidade da uva e originar vinhos de caráter aromático diferenciado e de alto valor agregado. Pela primeira vez, o processo de desidratação de uvas em ambiente controlado foi empregado com o objetivo de modular a composição volátil de uvas colhidas em estágio anterior a maturação completa.

A desidratação de uvas, sob condições controladas e em diferentes percentuais, afetou significativamente o perfil e concentração de ácidos orgânicos do mosto e do vinho. Mostos oriundos de uvas desidratadas, apresentaram concentrações de ácido succínico, láctico e acético, devido a presença de leveduras e bactérias nativas e a troca do metabolismo, durante o processo de perda de água. As alterações geradas na composição de ácidos orgânicos do mosto, demonstraram que o processo de desidratação em ambiente controlado preserva a qualidade da uva, a qual pode ser utilizada para produzir vinhos diferenciados.

O uso do processo de desidratação em ambiente controlado para uvas Cabernet Sauvignon, colhidas em diferentes estádios de maturação (17 °Brix, 20 °Brix), mostrou-se viável para concentrar o teor de sólidos solúveis totais bem como modificar a composição volátil. A desidratação das uvas reduziu o número álcoois C6 e incrementou o número de voláteis frutados, como os ésteres além de, concentrar moléculas como γ -nonalactona e furfural. Os vinhos elaborados a partir de uvas desidratadas 30% e 40% do peso inicial, apresentaram características aromáticas típicas do processo de desidratação, independente do grau de maturação inicial da uva (17 °Brix, 20 °Brix), demonstrando que a desidratação em ambiente controlado, nestes percentuais, pode ser utilizada para promover a qualidade de uvas em relação a sua maturação aromática, em anos de intempéries climáticas.

Vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot, produzidos com uvas desidratadas 30% e 40% de seu peso inicial, apresentaram caráter aromático diferenciado em relação aos vinhos produzidos com uvas frescas (sem desidratação). Os vinhos caracterizam-se por apresentarem maiores concentrações de substâncias voláteis da classe dos aldeídos, como 2-furfural e benzaldeído e derivados da vanilina como vanilato de etila. Os efeitos do processo de desidratação sobre a composição volátil dos vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot foram confirmados pela análise sensorial. Os vinhos oriundos de uvas desidratadas,

apresentaram maior intensidade dos atributos de aroma de café, madeira, baunilha e álcool, e reduziu a percepção de aromas primários (vegetal e frutas vermelhas).

A composição fenólica de vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot foi influenciada significativamente pelo percentual de desidratação aplicado às uvas, principalmente em relação a cor. Durante o armazenamento em garrafa dos vinhos ocorreu um aumento nos teores de ácidos fenólicos e flavonóis enquanto que antocianinas e flavanois reduziram. As modificações da composição fenólica durante o envelhecimento de vinhos em garrafa estão relacionadas com a alta reatividade destas moléculas e a formação de pigmentos mais estáveis. Observou-se que as principais modificações na composição fenólica dos vinhos ocorrem nos primeiros 13 meses de armazenamento, sendo que as alterações foram menores nos vinhos produzidos com uvas desidratadas, indicando maior estabilidade fenólica destes vinhos e elevado potencial de guarda.

Este estudo proporcionou amplo conhecimento quanto os efeitos da desidratação de uvas em ambiente controlado sobre a composição físico-química de mostos, evolução fenólica, perfil volátil e sensorial de vinhos, demonstrando ser um a ferramenta viável para promoção da qualidade dos vinhos brasileiros.

REFERÊNCIAS

ARCARI, S. G.; CALIARI, V.; SGANZERLA, M.; GODOY, H. T. Volatile composition of Merlot red wine and its contribution to the aroma: optimization and validation of analytical method. *Talanta*, v.174, p.752-766, 2017.

BARBANTI, D.; MORA, B.; FERRARINI, R.; TORNIELLI, G.B.; CIPRIANI, M. Effect of various thermo-hygrometric conditions on the withering kinetics of grapes used for the production of “Amarone” and “Recioto” wines. *Journal of Food Engineering*, v.85, p.350-358, 2008.

BARNWAL, P.; TIWARI, G.N. Grape drying by using hybrid photovoltaic-thermal (PV/T) greenhouse dryer: An experimental study. *Solar Energy*, v.82, p.1131-1144, 2008.

BELL, S.J.; HENSCHKE, P.A. Implications of nitrogen nutrition for grapes, fermentation and wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, v.11, p.242-295, 2005.

BELLINCONTRO, A.; DE SANTIS, D.; BOTONDI, R.; VILLA, I.; MENCARELLI, F. Different postharvest dehydration rates affect quality characteristics and volatile compounds of Malvasia, Trebbiano and Sangiovese grapes for wine production. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v.84, p.1791-1800, 2004.

BELLINCONTRO, A.; DE SANTIS, D.; MENCARELLI, F.; NARDIN, C.; VILLA, I. Nuova tecnologia di appassimento di uve Trebbiano e Malvasia. Caratteristiche qualitative ed aromatiche in confronto con il sistema tradizionale. *Industrie delle Bevande*, v.31, p.538-544. 2002.

BINDON, K.; HOLT, H.; WILLIAMSON, P. O.; VARELA, C.; HERDERICH, M.; FRANCIS, I. H. Relationships between harvest time and wine composition in *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon 2. Wine sensory properties and consumer preference. *Food Chemistry*, v.154, p.90-101, 2014.

BINDON, K.; VARELA, C.; KENNEDY, J.; HOLT, H.; HERDERICH, M. Relationships between harvest time and wine composition in *Vitis*

vinifera L. cv. Cabernet Sauvignon 1. Grape and wine chemistry. Food Chemistry, v.138, p.1696-1705, 2013.

BONGHI, C.; RIZZINI, F.M.; GAMBUTIB, A.; MOIOB, L.; CHKAIBANC, L.; TONUTTIC, P. Phenol compound metabolism and gene expression in the skin of wine grape (*Vitis vinifera* L.) berries subjected to partial postharvest dehydration. Postharvest Biology and Technology, v.67, p.102-109, 2012.

BOTEZATU, A.; PICKERING, G.J.; KOTSERIDIS, Y. Development of a rapid method for the quantitative analysis of four methoxypyrazines in white and red wine using multi-dimensional Gas Chromatography – Mass Spectrometry. Food Chemistry, v.160, p.141-147, 2014.

BOTONDI, R.; DE SANCTIS, F.; MOSCATELLI, N.; VETTRAINO, A.M.; CATELLI, C.; MENCARELLI, F. Ozone fumigation for safety and quality of wine grapes in postharvest dehydration. Food Chemistry, v.188, p.641-647, 2015.

BOULTON, R.B.; SINGLETON, V.L.; BISSON, L.F.; KUNKEE, R.E. Principles and Practices of Winemaking. Editorial Acribia S.A. Zaragoza – Espanha, 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto nº 8.198, de 20 de fevereiro de 2014, que regulamenta a Lei nº 7.678, de 8 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho. D.O.U., Brasília, 21 fev., 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Lei 10.970 de 12 de novembro de 2004. Altera dispositivos da Lei nº 7.678 de 8 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização de vinho e derivados da uva e do vinho, e dá outras providências. D.O.U., Brasília, 16 nov., 2004.

BRIGHENTI, A.F.; BRIGHENTI, E.; BONIN, V.; RUFATO, L. Caracterização fenológica e exigência térmica de diferentes variedades de uvas viníferas em São Joaquim, Santa Catarina – Brasil. Ciência Rural, Santa Maria, v.43:7, p.1162-1167, 2013.

BURIN, V.M.; FERREIRA-LIMA, N.E.; PANCERI, C.P.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Bioactive compounds and antioxidant activity of *Vitis vinifera* and *Vitis labrusca* grapes: Evaluation of different extraction methods. *Microchemical Journal*, v.114, p.155-163, 2014.

BURIN, V.M.; GOMES, T.M.; CALIARI, V.; ROSIER, J.P.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Establishment of influence the nitrogen content in musts and volatile profile of white wines associated to chemometric tools. *Microchemical Journal*, v.122, p.20-28, 2015.

BURIN, V.M.; MARCHAND, S.; DE REVEL, G.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Development and validation of method for heterocyclic compounds in wine: Optimization of HS-SPME conditions applying a response surface methodology. *Talanta*, 117, p.87-93, 2013.

CAI, J.; ZHU, B.Q.; WANG, Y.H.; LU, K.; LAN, Y. B.; REEVES, M. J.; DUAN, C.Q. Influence of pre-fermentation cold maceration treatment on aroma compounds of Cabernet Sauvignon wines fermented in different industrial scale fermenters. *Food Chemistry*, v.154, p.217-229, 2014.

CALIARI, V.; PANCERI, C.P.; ROSIER, J.P.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Effect of the Traditional, Charmat and Asti method production on the volatile composition of Moscato Giallo sparkling wines. *LWT - Food Science and Technology*, v.61, n.2, p.393-400, 2015.

CÂMARA, J. S.; HERBERT, P.; MARQUES, J. C.; ALVES, M. A. Varietal flavour compounds of four grape varieties producing Madeira wines. *Analytica Chimica Acta*, v.513, p.203-207, 2004.

CARBAJAL-IDA, D.; MAURY, C.; SALAS, E.; SIRET, R.; MEHINAGIC, E. Physico-chemical properties of botrytised Chenin blanc grapes to assess the extent of noble rot. *European Food Research and Technology*, v.242, p.117-126, 2016.

CASTANEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNANDEZ, M.L.; PAEZ-HERNANDEZ, M.E.; RODRIGUEZ, J.A.; GALAN-VIDAL, C.A. Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chemistry*, v.113, p.859-871, 2009.

CHANG, E. H.; JUNG, S. M.; HUR, Y. Y. Changes in the Aromatic Composition of Grape cv. Cheongsoo Wine Depending on the Degree of Grape Ripening. *Food Science and Biotechnology*, v.23, n.6, p.1761-1771, 2014.

CHKAIBAN, L.; BOTONDI, R.; BELLINCONTRO, A.; DE SANTIS, D.; KEFALAS, P.; MENCARELLI, F. Influence of postharvest water stress on lipoxygenase and alcohol dehydrogenase activities, and on the composition of some volatile compounds of Gewürztraminer grapes dehydrated under controlled and uncontrolled thermohygro-metric conditions. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, v.13, p.142-149, 2007.

CIRILLI, M.; BELLINCONTRO, A.; DE SANTIS, D.; BOTONDI, R.; COLAO, M.C.; MULEO, R. Temperature and water loss affect ADH activity and gene expression in grape berry during postharvest dehydration. *Food Chemistry*, v.132, p.447-454, 2012.

CLARKE, R.J.; BAKKER, J. *Wine flavour chemistry*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 2004.
compounds of sweet Fiano wine. *Food Chemistry*, v.103, p.1228-1236, 2007.

CONDE, C.; SILVA, P.; FONTES, N.; DIAS, A. C. P.; TAVARES, R. M.; SOUSA, M. J.; AGASSE, A.; DELROT, S.; GERÓS, H. Biochemical Changes throughout Grape Berry Development and Fruit and Wine Quality. *Food*, v.1, n.1, p.1-22, 2007.

COSTANTINI, V.; BELLINCONTRO, A.; DE SANTIS, D.; BOTONDI, R.; MENCARELLI, F. Metabolic Changes of Malvasia Grapes for Wine Production during Postharvest Drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.54, p.3334-3340, 2006.

COVARELLI, L.; BECCARI, G.; MARINI, A.; TOSI, L. A review on the occurrence and control of ochratoxigenic fungal species and ochratoxin A in dehydrated grapes, non-fortified dessert wines and dried vine fruit in the Mediterranean area. *Food Control*, v.26, p.347-356, 2012.

DE ANDRADE, R.H.S.; NASCIMENTO, L.S.; PEREIRA, G.E.; HALLWASS, F.; PAIM, A.P.S. Anthocyanic composition of Brazilian

red wines and use of HPLC-UV-Vis associated to chemometrics to distinguish wines from different regions. *Microchemical Journal*, v.110, p.256-262, 2013.

DE SANCTIS, F.; SILVESTRINI, M. G.; LUNEIA, R.; BOTONDI, R.; BELLINCONTRO, A.; MENCARELLI, F. Postharvest dehydration of wine white grapes to increase genistein, daidzein and the main carotenoids. *Food Chemistry*, v.135, p.1619-1625, 2012.

DEL PRETE, V.; COSTANTINI, A.; CECCHINI, F.; MORASSUT, M.; GARCIA-MORUNO, E. Occurrence of biogenic amines in wines: The role of grapes. *Food Chemistry*, v.112, p.474-481, 2009.

ESCUADERO, A.; CAMPO, E.; FARINA, L.; CACHO, J.; FERREIRA, V. Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.55, p.4501-4510, 2007.

FALCÃO, L. D.; REVEL, G.; PERELLO, M.C.; MOUTSIU, A.; ZANUS, M.C.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. A Survey of Seasonal Temperatures and Vineyard Altitude Influences on 2-Methoxy-3-isobutylpyrazine, C13-Norisoprenoids, and the Sensory Profile of Brazilian Cabernet Sauvignon Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.55, p.3605-3612, 2007.

FALCÃO, L. D.; REVEL, G.; ROSIER, J.P.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Aroma impact components of Brazilian Cabernet Sauvignon wines using detection frequency analysis (GC-olfactometry). *Food Chemistry*, v.107, p.497-505, 2008.

FANG, F.; LI, J. M.; ZHANG, P.; TANG, K.; WANG, W.; PAN, Q.H. Effects of grape variety, harvest date, fermentation vessel and wine ageing on flavonoid concentration in red wines. *Food Research International*, v.41, n.1, p.53-60, 2008.

FARIÑA, L.; VILLAR, V.; ARES, G.; CARRAU, F.; DELLACASSA, E.; BOIDO, E. Volatile composition and aroma profile of Uruguayan Tannat wines. *Food Research International*, v.69, p.244-255, 2015.

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, p.797-813, 2012.

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 ageing. *European Food Research and Technology*, v.237, p.509-520, 2013.

FIGUEIREDO-GONZÁLEZ, M.; CANCHO-GRANDE, B.; SIMAL-GÁNDARA, J. Effects on colour and phenolic composition of sugar concentration processes in dried on or dried-off vine grapes and their aged or not natural sweet wines. *Trends Food Science Technology* v.31, p.36-54, 2013.

FIGUEIREDO-GONZÁLEZ, M.; CANCHO-GRANDE, B.; SIMAL-GÁNDARA, J.; TEIXEIRA, N.; MATEUS, N.; DE FEITAS, V. The phenolic chemistry and spectrochemistry of red sweet wine-making and oak-aging. *Food Chemistry*, v.152, p.522-530, 2014.

Flavornet and human odor space.

<http://www.flavornet.org/flavornet.html>. 2017 (accessed on 12.03.17).

Florianópolis: Epagri/Cepa, 2016. 188 p. Disponível em:

http://docweb.epagri.sc.gov.br/website_cepa/publicacoes/Sintese_2016.pdf, acesso em 12 de novembro de 2017.

FRANC, C.; DAVID, F.; DE REVEL, G. Multi-residue off-flavour profiling in wine using stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v.1216, p.3318-3327, 2012.

FRANCO M.; PEINADO R.A.; MEDINA M.; MORENO J. Off-vine grape drying effect on volatile compounds and aromatic series in must from Pedro Ximénez grape variety. *J. Agr Food Chem.* v.52:12, p.3905–3910, 2004

FULEKI, T., PELAYO, E., AND PALABAY, R. Carboxylic acid composition of authentic varietal and commercial grape juices. *J. AOAC Int.* v.76, p.591–600, 1993.

GARDE-CERDÁN, T.; ANCÍN-AZPILICUETA, C. Effect of the addition of different quantities of amino acids to nitrogen-deficient must on the formation of esters, alcohols, and acids during wine alcoholic fermentation. *LWT-Food Science and Technology*, v.41, p.501-510, 2008.

GARRIDO, J.; BORGES, F. Wine and grape polyphenols - A chemical perspective. *Food Research International*, v.54, p.1844-1858, 2013.

GENOVESE, A.; GAMBUTI, A.; PIOMBINO, P.; MOIO, L. Aroma compounds of sweet wines obtained from late harvested and botrytized nonaromatic grapes. *Acta Hort*, v.754, p.541-548, 2007

GÓMEZ-ALONSO, S.; GARCÍA-ROMERO, E.; HERMOSIN-GUTIÉRREZ, I. HPLC analysis of diverse grape and wine phenolics using direct injection and multidetection by DAD and fluorescence. *Journal of Food Composition and Analysis*, v.20, n.7, p.618-626, 2007.

GONZÁLES-ÁLVEZ, M.; NOGUEROL-PATO, R.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; CANCHO-GRANDE, B.; SIMAL-GÁNDARA, J. Sensory quality control of young vs. aged sweet wines obtained by the techniques of both postharvest natural grape dehydration and fortification with spirits during vinification. *Food Analytical Methods*, v.6, p.289-300, 2013.

GONZÁLEZ-ALVÉZ, M.; NOGUEROL-PATO, R.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; CANCHO-GRANDE, B.; SIMAL-GÁNDARA, J. Sensory description of sweet wines obtained by the winemaking procedures of raisining, botrytisation and fortification. *Food Chemistry*, v.145, p.1021-1030, 2014.

GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; RIAL-OTERO, R.; CANCHO-GRANDE, B.; SIMAL-GÁNDARA, J. Wine Aroma compounds in grapes: a critical review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v.55, p.202-218, 2015.

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, E.; PEDROSA, R.C., BORDIGNON-LUIZ, M.T. Proanthocyanidin profile and antioxidant capacity of Brazilian *Vitis vinifera* red wines. *Food Chemistry*, v.126, p.213-220, 2011a.

GRIS, E. F.; MATTIVI, F.; FERREIRA, E.A.; VRHOVSEK, U.; FILHO, D.W.; PEDROSA, R.C.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. 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, 2011b.

GUILLAUMIE, S.; ILG, A.; RÉTY, S.; BRETTE, M.; TROSSAT-MAGNIN, C.; DECROOQ, S.; LÉON, C.; KEIME, C.; YE, T.; BALTENWECK-GUYOT, R.; CLAUDEL, P.; BORDENAVE, L.; VANBRABANT, S.; DUCHÊNE, E.; DELROT, S.; DARRIET, P.; HUGUENEY, P.; GOMÈS, E. Genetic Analysis of the Biosynthesis of 2-Methoxy-3-Isobutylpyrazine, a Major Grape-Derived Aroma Compound Impacting Wine Quality. *Plant Physiology*, v.162, p.604-615, 2013.

HARRIS, S.A.; RYONA, I.; SACKS, G.L. Behavior of 3-isobutyl-2-hydroxypyrazine (IBHP), a key intermediate in 3-isobutyl-2-methoxypyrazine (IBMP) metabolism, in ripening wine grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.60, p.11901-11908, 2012.

HERMOSÍN-GUTIÉRREZ; I.H.; LORENZO, E.S.P.; ESPINOSA, A.V. Phenolic composition and magnitude of copigmentation in young and shortly aged red wines made from the cultivars, Cabernet Sauvignon, Cencibel, and Syrah. *Food Chemistry*, v.92, p.269-283, 2005.

HERNÁNDEZ-ORTE, P.; IBARZ, M.J.; CACHO, J.; FERREIRA, V. Effect of the addition of ammonium and amino acids to musts of Airen variety on aromatic composition and sensory properties of the obtained wine. *Food Chemistry*, v.89, p.163-174, 2005.

JACKSON, R. S. *Wine Science – Principles and Applications*. London, UK. 3ed. Academic Press, 2008, 789p.

JACKSON, R.S., Wine Tasting – A professional handbook. Food Science and Technology International Series. Elsevier Academic Press, 2002.

JAIRAJ, K. S.; SINGH S.P.; SRIKANT, K. A review of solar dryers developed for grape drying. *Solar Energy*, v.83, p.1698-1712, 2009.

KALUA, C. M.; BOSS, P. K. Evolution of volatile compounds during the development of Cabernet Sauvignon grapes (*Vitis vinifera* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.57, p.3818-3830, 2009.

KOTSERIDIS, Y. S.; SPINK, M.; BRINDLE, I. D.; BLAKE, A. J.; SEARS, M.; CHEN, X. Quantitative analysis of 3-alkyl-2-methoxypyrazines in juice and wine using stable isotope labelled internal standard assay. *Journal of Chromatography A*, v.1190, n.1-2, p.294-301, 2008.

LI, H.; WANG, X.; LI, Y.; LI, P.; WANG, H. Polyphenolic compounds and antioxidant properties of selected China wines. *Food Chemistry*, v.112, p.454-460, 2009.

MARQUEZ, A.; DUEÑAS, M.; SERRATOSA, M.P.; MERIDA, J. Formation of Vitisins and Anthocyanin–Flavanol Adducts during Red Grape Drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.60, p.6866-6874, 2012.

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

MARQUEZ, A.; SERRATOSA, M.P.; MERIDA, J. Influence of bottle storage time on colour, phenolic composition and sensory properties of sweet red wines. *Food Chemistry*, v.146, p.507-514, 2014.

MATTIVI, F.; GUZZON, R.; VRHOVSEK, U.; STEFANINI, M.; VELASCO, R. Metabolite profiling of grape: Flavonols and anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.54, n.20, p.7692-7702, 2006.

MENCARELLI, F.; BELLINCONTRO, A.; NICOLETTI, I.; CIRILLI, M.; MULEO, R.; CORRADINI, D. Chemical and biochemical change of healthy phenolic fractions in winegrape by means of postharvest dehydration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.58, n.13, p.7557-7564, 2010.

MENCARELLI, F.; TONUTTI, P. Sweet reinforced and fortified wines: Grape biochemistry technology and vinification. Wiley-Blackwell, A John Wiley & Sons Ltd, Publication, 2013.

MOIGNE, M. L.; SYMONEAUX, R.; JOURJON, F. How to follow grape maturity for wine professionals with a seasonal judge training? *Food Quality and Preference*, v.19, p.672-681, 2008.

MONAGAS, M.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; BARTOLOME, B. Evolution of the phenolic content of red wines from *Vitis vinifera* L. during ageing in bottle. *Food Chemistry*, v.95, p.405-412, 2006.

MORENO, J.; PEINADO, J.; PEINADO, R.A. Antioxidant activity of musts from Pedro Ximénez grapes subjected to off-vine drying process. *Food Chemistry*, v.104, p.224-228, 2007.

MORENO, J.J.; CERPA-CALDERÓN, F.; COHEN, S.D.; FANG, Y.; QIAN, M.; KENNEDY, J.A. Effect of postharvest dehydration on the composition of pinot noir grapes (*Vitis vinifera* L.) and wine. *Food Chemistry*, v.109, p.755-762, 2008.

MORENO-ARRIBAS, M. V.; POLO, M. C. *Wine Chemistry and Biochemistry*. Springer Science, New York, USA, 2009.

MUNIZ, J. N.; SIMON, S.; BRIGHENTI, A. F.; MALINOVSKI, L. I.; PANCERI, C. P.; VANDERLINDE, G.; WELTER, J.; DAL ZOTTO, D.; SILVA A. L. Viticultural Performance of Merlot and Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) Cultivated in High Altitude Regions of Southern Brazil. *Journal of Life Sciences*, v.9, p.399-410, 2015.

NOGUEROL-PATO, R.; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, M.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; CANCHO-GRANDE, B.; SIMAL-GÁNDARA, J. Aroma profile of Garnacha Tintorera-based sweet wines by chromatographic and sensorial analyses. *Food Chemistry*, v.134, p.2313-2325, 2012.

NOGUEROL-PATO, R.; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, M.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; CANCHO-GRANDE, B.; SIMAL-GÁNDARA, J. Evolution of the aromatic profile in Garnacha Tintorera grapes during raisining and comparison with that of the naturally sweet wine obtained. *Food Chemistry*, v.139, p.1052-1061, 2013.

NURGEL, C.; PICKERING, G.J.; INGLIS, D.L. Sensory and chemical characteristics of Canadian ice wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v.84, p.1675-1684, 2004.

OIV. Office International de la Vigne et du Vin. (2014). *International Code of Oenological Practices (Vol. 1-2)*. Paris.
<http://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/oenological-practices/international-code-oenological-practices>.

OIV. Office International de la Vigne et du Vin. (2016). *Compendium of international methods of wine and must analysis (Vol. 1-2)*. Paris.
<http://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/methods-analysis/compendium-international-methods-analysis-wines-and-musts-2-vol>.

OSSOLA, C., GIACOSA, S., TORCHIO, F., RÍO SEGADE, S., CAUDANA, A., CAGNASSO, E., GERBI, V., ROLLE, L. Comparison of fortified, Sfursat, and Passito wines produced from fresh and dehydrated grapes of aromatic black cv. Moscato nero (*Vitis vinifera* L.). *Food Research International*, v. 98, p.59-67, 2016

PANCERI, C. P.; BURIN, V. M.; CALIARI, V.; AMBONI, R. D. M. C.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Aromatic character of Cabernet Sauvignon and Merlot wines produced with grapes dried under controlled conditions. *European Food Research and Technology*, v.243, p.609-618, 2017.

PANCERI, C.P.; DE GOIS, J.S.; BORGES, D.L.G.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Effect of grape dehydration under controlled conditions on chemical composition and sensory characteristics of Cabernet Sauvignon and Merlot wines. *LWT - Food Science and Technology*, v.63, p.228-235, 2015.

PANCERI, C.P.; GOMES, T.M.; DE GOES, J.S.; BORGES, D.L.G.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Effect of dehydration process on mineral

content, phenolic compounds and antioxidant activity of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes. *Food Research International*, v.54, p.1343-1350, 2013.

PARISH, K. J.; HERBST-JOHNSTONE, M.; BOUDA, F.; KLAERE, S.; FEDRIZZI, B. Pre-fermentation fining effects on the aroma chemistry of Marlborough Sauvignon blanc press fractions. *Food Chemistry*, v.208, p.326-335, 2016.

PARR, W. V.; GREEN, J. A.; WHITE, K. G.; SHERLOCK, R. R. The distinctive flavour of New Zealand Sauvignon Blanc: Sensory characterisation by wine professionals. *Food Quality and Preference*, v.18, n.6, p.849-861, 2007.

PICKERING, G.; LIN, J.; REYNOLDS, A.; SOLEAS, G.; RIESEN, R. The evaluation of remedial treatments for wine affected by *Harmonia axyridis*. *International Journal of Food Science and Technology*, v.41, n.1, p.77-86, 2006.

PORRO, D. Tecnologias para o desenvolvimento da vitivinicultura de Santa Catarina: relatório de atividades desenvolvidas. Provincia Autonoma di Trento, Trento-Itália, 2016. Teste eletrônico (PDF), 143 p.

PROTAS, J.F.S.; CAMARGO, U.A. Vitivinicultura brasileira: panorama setorial de 2010. 110 p. Disponível em <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/livro/vitivinicultura.pdf>, consulta em 12 de novembro 2017.

REBOREDO-RODRÍGUEZ, P.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; RIAL-OTERO, R. CANCHO-GRANDE, B.; SIMAL-GÁNDARA, J. Effects of sugar concentration process in grape and wine aging on aroma compounds of sweet wines—a review. *Critical Reviews in Food Science*, v.55, p.1053-1073, 2015.

RENTZSCH, M.; SCHWARZ, M.; WINTERHALTER, P.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Formation of Hydroxyphenylpyranoanthocyanins in Grenache Wines: Precursor Levels and Evolution during Aging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.55, p.4883-4888, 2007.

REVI, M.; BADEKA, A.; KONTAKOS, S.; KONTOMINAS, M. G.
Effect of packaging material on enological parameters and volatile
compounds of dry white wine. *Food Chemistry*, v.152, p.331-339, 2014.

RIBÉREAU-GAYON, P.; DUBORDIEU D.; DONÈCHE B.;
LONVAUD A. *Handbook of Enology – vol. 2: The chemistry of wine:
stabilization and treatments*. Wiley & Sons, West Sussex, UK, 2006b.

RIBÉREAU-GAYON, P.; DUBOURDIEU, D.; DONÈCHE, B.;
LONVAUD, A. *Handbook of Enology – vol. 1: The Microbiology of
Wine and Vinifications*. Wiley & Sons, West Sussex, UK, 2006a.

RIVERO-PÉREZ, M.D.; MUÑIZ, P.; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, M.L.
Antioxidant profile of red wines evaluated by total antioxidant capacity,
scavenger activity and biomarkers of oxidative stress methodologies.
Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.55, p.5476-5793, 2007.

ROBINSON, A. L.; ADAMS, D. O.; BOSS, P. K.; HEYMANN, H.;
SOLOMON, P. S.; TRENGOVE, R. D. The relationship between
sensory attributes and wine composition for Australian Cabernet
Sauvignon wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, v.17,
p.327-340, 2011.

ROBINSON, L.A.; BOSS, K.P.; SOLOMON, S.P.; TRENGOVE, D.R.;
HEYMANN, H.; EBELER, E.S. Origins of grape and wine aroma. Part
1. Chemical components and viticultural impacts. *American Journal
Enology and Viticulture*, v.65, n.1, p.1-24, 2014.

RODRIGUES, D. Influência de diferentes praticas viticulturais sobre a
fermentação alcóolica e a formação de compostos de aroma em
cultivares *Vitis vinifera*. Orientador: Helena Teixeira Godoy.
Coorientador: Roger Wagner. Tese (doutorado) - Universidade Estadual
de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, SP:
[s.n], 2013.

ROLLE, L.; SIRET, R.; RÍO-SEGADE, S.; MAURY, C.; GERBI, V.;
JOURJON, F. Instrumental texture analysis parameters as markers of
table-grapes and winegrape quality: a review. *American Journal of
Enology and Viticulture*, v.63, p.11-28, 2012.

ROUJOU DE BOUBÉE, D.; VAN LEEUWEN, C.; DUBOURDIEU, D. Organoleptic impact of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine on red Bordeaux and Loire wines. Effect of environmental conditions on concentrations in grapes during ripening. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.48, p.4830-4834, 2000.

RUIZ, M. J.; MOYANO, L.; ZEA, L. Changes in aroma profile of musts from grapes cv. Pedro Ximenez chamber-dried at controlled conditions destined to the production of sweet Sherry wine. *LWT - Food Science and Technology*, v.59, p.560-565, 2014.

RYONA, I.; PAN, B. S.; INTRIGLIOLO, D. S.; LAKSO, A. N.; SACKS, G. L. Effects of cluster light exposure on 3-isobutyl-2-methoxypyrazine accumulation and degradation patterns in red wine grapes (*Vitis vinifera* L. Cv. Cabernet Franc). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.56, n.22, p.10838-10846, 2008.

RYONA, I.; REINHARDT, J.; SACKS, G. L. Treatment of grape juice or must with silicone reduces 3-alkyl-2-methoxypyrazine concentrations in resulting wines without altering fermentation volatiles. *Food Research International*, v.47, p.70-79, 2012.

SARRAZIN, E.; DUBOURDIEU, D.; DARRIET, P. Characterization of key-aroma compounds of botrytized wines, influence of grape botrytization. *Food Chemistry*, v.103, p.536-545, 2007.

SARTOR, S.; MALINOVSKI, L. I.; CALIARI, V.; DA SILVA, A. LL.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Particularities of Syrah wines from different growing regions of Southern Brazil: grapevine phenology and bioactive compounds. *Journal of Food Science and Technology*, v.54, n.6, p.1414-1424, 2017.

SAUCIER, C. How do wine polyphenols evolve during wine ageing? *Cerevisia*, v.35, p.11-15, 2010.

SERRATOSA, M. P.; LOPEZ-TOLEDANO, A.; MEDINA, M.; MERIDA, J. Drying of Pedro Ximenez grapes in chamber at controlled temperature and with dipping pretreatments: Changes in the color fraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.56, n.22, p.10739-10746, 2008.

SIMÓN, B. F.; DE MARTÍNEZ, J.; SANZ, M.; CADAHÍA, E.; ESTERUELAS, E.; MUÑOZ, A.M. Volatile compounds and sensorial characterisation of red wine aged in cherry, chestnut, false acacia, ash and oak wood barrels. *Food Chemistry*, v.147, p.346-356, 2014.

Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina 2015-2016. v.1 1976 - SOKOLOWSKY, M.; FISCHER, U. Evaluation of bitterness in white wine applying descriptive analysis, time-intensity analysis, and temporal dominance of sensations analysis. *Analytica Chimica Acta*, v.732, p.46-52, 2012.

SOYER, Y.; KOCA, N.; KARADENIZ, F. Organic acid profile of Turkish white grapes and grape juices. *J. Food Comps. Anal*, v.16, p.629-636, 2003.

TOALDO, I.M., CRUZ, F.A., ALVES, T.L., DE GOIS, J.S., BORGES, D.L.G., CUNHA, H.P., DA SILVA, E.L., BORDIGNON-LUIZ, M.T. Bioactive potential of *Vitis labrusca* L. grape juices from the Southern Region of Brazil: Phenolic and elemental composition and effect on lipid peroxidation in healthy subjects. *Food Chemistry*, v.173, p.527-535, 2015.

TORCHIO, F.; URCAN, D. E.; LIN, L.; GERBI, V.; GIACOSA, S.; RÍO SEGADE, S.; ROLLE, L. Influence of different withering conditions on phenolic composition of Avanà, Chatus and Nebbiolo grapes for the production of 'Reinforced' wines. *Food Chemistry*, v.194, p.247-256, 2016.

URCAN, D. E.; GIACOSA, S.; TORCHIO, F.; SEGADE, S. R.; RAIMONDI, S.; BERTOLINO, M.; GERBI, V.; POP, N.; ROLLE, L. 'Fortified' wines volatile composition: Effect of different postharvest dehydration conditions of wine grapes cv. Malvasia moscata (*Vitis vinifera* L.). *Food Chemistry*, v.219, p.346-356, 2017.

VILANOVA, M.; SIEBERT, T.E.; VARELA, C.; PRETORIUS, I.S.; HENSCHKE, P.A. Effect of ammonium nitrogen supplementation of grape juice on wine volatiles and non-volatiles composition of the aromatic grape variety Albariño. *Food Chemistry*, v.133, p.124-131, 2012.

WALLACE, T.C.; GIUSTI, M.M. Anthocyanins in Health and Disease. September 4, 2013 by CRC Press. Reference - 368 Pages, 2013.

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

ZAMBONI, A.; MINOIA, L.; FERRARINI, A.; TORNIELLI, G.B.; ZAGO, E.; DELLEDONNE, M.; PEZZOTTI, M. Molecular analysis of post-harvest withering in grape by AFLP transcriptional profiling. *Journal of Experimental Botany*, v.59, n.15, p.4145-4159, 2008.

ZEA, L.; SERRATOSA, M.P.; MÉRIDA, J.; MOYANO, L. Acetaldehyde as Key Compound for the Authenticity of Sherry Wines: A Study Covering 5 Decades. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v.13, n.6, p.681-693, 2015.

ZERAVIK, J., FOHLEROVA, Z., MILOVANOVIC, M., KUBESA, O., ZEISBERGEROVA, M., LACINA, K., PETROVIC, A., GLATZ, Z., SKLADAL, P. Various instrumental approaches for determination of organic acids in wines. *Food Chemistry*, v.194, p.432-440, 2016.

ZHENG, Y., DUAN, Y.; ZHANG, Y., PAN, Q., LI, J., AND HUANG, W. Determination of Organic Acids in Red Wine and Must on Only One RP-LC-Column Directly After Sample Dilution and Filtration. *GWV Fachverlage GmbH* <http://dx.doi.org/10.1365/s10337-009-1085-0>, 2009.

ZOCCATELLI, G.; ZENONI, S.; SAVOI, S.; DAL SANTO, S.; TONONI, P.; ZANDONÀ, V.; DAL CIN, A.; GUANTIERI, V.; PEZZOTTI, M.; TORNIELLI, G.B. Skin pectin metabolism during the postharvest dehydration of berries from three distinct grapevine cultivars. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, v.19, n.2, p.171-179, 2013.

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 Germany*, v.60, p.39-44, 2004.

APÊNDICE A – Material Suplementar referente aos resultados do Capítulo 3

Phenolic content determined by spectrophotometric methods of Cabernet Sauvignon and Merlot wines produced with grapes dehydrated in different percentages (0%, 30% and 40%).

Time (months)	Cabernet Sauvignon			Merlot		
	CS0	CS3	CS4	M0	M3	M4
	<i>Total polyphenols</i>					
T0	1380.32±0.50c	1532.36±22.16c	1354.76±34.76b	1220.74±0.04g	1397.90±11.16ef	1588.50±24.41abcd
T2	1427.60±20.47bc	1541.22±11.73c	1074.32±12.80e	1397.90±17.91f	1442.23±26.72ef	1601.80±21.87abcd
T4	1584.07±25.59bd	1601.80±10.24bc	1176.27±16.78d	1550.09±23.03e	1622.49±24.41b	1746.60±25.20ab
T6	1625.44±7.68d	1709.66±7.68ab	1233.89±17.91cd	1836.73±24.41b	1592.94±5.12bc	1730.35±68.22abc
T8	1802.75±15.36a	1767.29±150.51a	1229.46±14.25d	1810.14±5.12bc	1604.76±18.45b	1721.48±9.23abc
T10	1817.52±167.76a	1733.30±5.12ab	1493.94±25.59a	1774.67±2.56c	1652.04±15.36ab	1796.84±2.56ab
T13	1888.45±2.56a	1826.39±2.56a	1297.43±7.68bc	1913.56±19.32a	1720.01±2.56a	1841.16±2.56a
T16	1539.75±2.56bcd	1498.37±2.56c	1059.54±28.15e	1595.89±2.56de	1377.22±30.71f	1362.44±37.17d
T19	1632.83±2.56d	1514.63±23.03c	1176.27±1.87d	1649.08±35.83d	1464.39±48.62de	1535.31±2.56bcd
T22	1637.26±35.83d	1540.48±47.34c	1171.84±35.83d	1615.10±35.83d	1522.02±43.05de	1457.00±65.99cd
	<i>Polymerized polyphenols</i>					
T0	1125.59±8.91b	845.99±61.59c	785.49±117.77bc	625.96±11.59f	968.88±6.62d	1115.57±18.23cd
T2	953.32±17.92c	935.78±10.38cb	741.19±24.13bcd	698.38±22.96f	946.51±19.98de	1081.93±33.42cd
T4	910.79±11.34c	911.24±7.69cb	632.27±8.90d	819.74±29.44e	896.07±4.16e	1091.97±22.17cd
T6	884.27±17.43d	932.55±22.35cb	476.45±40.07f	1129.36±1.33bc	635.67±4.08f	712.61±90.96e
T8	879.83±14.57d	941.71±142.60cb	652.67±14.82cd	1084.00±22.71c	897.28±17.03c	1025.29±13.92d
T10	820.94±10.82d	438.10±154.22d	578.54±26.39e	1116.70±0.78bc	1115.92±14.26bc	1281.51±3.34a
T13	1461.56±5.05a	1323.53±4.16a	1015.30±5.07a	1335.43±17.42a	1349.66±3.34a	1455.86±1.63a
T16	1111.82±1.65b	1129.65±4.16ab	816.29±23.51b	1168.55±36.60b	1102.74±33.25b	1056.35±32.88b
T19	1157.12±14.86b	1092.35±30.45abc	845.36±23.12b	1109.36±47.61bc	1125.13±47.78bc	1241.43±7.68b
T22	997.86±44.84c	918.20±44.79cb	862.98±76.68b	996.06±34.65d	1171.19±13.71b	1189.13±20.36bc
	<i>Non-polymerized polyphenols</i>					
T0	436.55±6.53c	531.77±15.10d	309.17±1.65d	428.05±11.59f	331.93±4.37f	372.52±13.88cd
T2	486.10±2.20d	504.40±2.20e	332.97±2.56d	549.11±7.20cd	397.86±7.14e	419.24±12.12c
T4	572.90±9.34c	595.73±7.69c	442.07±9.89c	575.11±7.14bc	639.94±1.65b	551.46±31.31b
T6	640.12±9.89c	584.76±2.56c	637.08±3.30b	588.12±3.84ab	859.68±6.59a	594.46±43.22a
T8	818.78±29.66b	732.21±8.24b	682.64±0.82ab	621.86±1.77a	606.78±1.65c	913.46±4.94ab
T10	891.08±5.94a	1047.09±9.89a	716.64±1.43ab	554.32±3.30bc	434.60±0.82d	411.29±0.82cd
T13	321.25±3.30e	398.31±1.65f	188.21±2.47f	470.61±9.89e	267.65±0.82g	280.49±3.59ef
T16	329.81±1.65e	269.88±1.65h	152.06±10.32g	307.93±2.85g	177.75±4.59i	209.62±3.78fg
T19	374.52±14.36e	323.15±10.80g	237.68±4.59e	438.26±24.93ef	241.01±2.56h	194.40±8.36g
T22	538.15±11.55c	577.15±10.80c	215.71±41.58e	518.17±4.36d	273.35±1.65g	330.91±3.78de
	<i>Total flavanols</i>					
T0	291.49±2.44e	336.50±7.61b	251.49±1.22a	231.72±2.44g	242.97±19.49e	358.30±6.09a
T2	295.71±2.44e	302.04±6.09c	183.90±3.22d	230.31±2.44g	263.36±1.22b	344.37±4.87cd
T4	393.46±3.65a	332.98±8.53b	235.23±3.65b	380.80±3.65cd	332.98±1.87a	254.78±6.09a
T6	387.83±1.22a	451.83±6.09a	164.91±8.53c	405.26±8.93bc	183.90±1.22f	222.57±10.96e
T8	373.49±8.53a	286.57±17.05cd	204.99±1.22c	374.79±19.49d	275.32±3.65b	297.12±4.39b
T10	308.37±2.44d	344.23±2.44b	161.02±2.44ef	437.13±0.81a	209.78±2.56de	233.22±11.37de
T13	320.53±0.97d	258.65±12.43e	147.82±7.56g	319.97±0.49ef	177.92±0.97f	188.05±0.97f
T16	368.64±0.97b	222.93±6.77f	172.01±3.41de	430.24±10.72ab	218.14±2.23d	254.43±2.53c
T19	346.13±8.54c	240.08±9.51ef	150.91±5.62fg	345.57±13.89e	182.70±1.69f	194.23±0.97f
T22	354.01±3.04c	262.03±3.68de	143.88±1.46g	314.06±0.49f	191.98±2.92ef	219.55±1.29e
	<i>Total monomeric anthocyanin</i>					
T0	297.50±3.71a	167.75±4.91a	33.19±0.84a	227.70±7.80a	53.94±0.29a	63.68±1.35a
T2	250.37±0.27b	144.28±1.20b	25.11±0.81b	184.66±1.40b	40.86±0.16b	51.68±0.51b
T4	214.57±0.31c	116.07±0.58c	29.82±0.17a	162.54±0.61c	15.69±0.95d	45.89±0.48d
T6	169.85±2.15d	87.55±1.27d	13.40±1.20d	131.44±2.17d	32.84±0.85c	37.82±0.22e
T8	142.52±0.66e	82.31±0.96de	19.36±0.36c	115.29±1.01e	34.64±0.33c	33.44±0.48f
T10	128.41±0.44f	77.74±0.82e	18.26±0.06c	94.02±0.84f	34.50±0.46c	48.06±0.31c
T13	61.36±1.07g	21.03±0.85g	6.19±0.67ef	47.92±0.24g	13.82±0.10de	14.13±0.13g
T16	52.04±1.88hg	23.41±0.67fg	6.28±0.12e	39.60±0.53hg	11.90±0.25ef	11.92±0.51h
T19	84.85±0.50i	28.19±1.12f	4.42±0.65f	53.83±0.74g	9.89±1.73f	10.36±1.04h
T22	42.08±1.78j	27.86±1.50f	4.63±0.25ef	32.02±0.12h	12.14±0.54e	14.66±0.48g
	<i>Colour index</i>					
T0	9.82±0.02d	11.86±0.05bc	5.62±0.02de	8.08±0.01a	7.79±0.06ef	8.97±0.06
T2	10.78±0.05a	11.33±0.14c	6.92±0.10b	7.81±0.06ab	8.76±0.09d	9.82±0.10b
T4	10.44±0.07c	11.89±0.64bc	6.23±0.08c	7.43±0.17b	9.06±0.08bc	9.88±0.06b
T6	10.52±0.05bc	12.02±0.20bc	6.15±0.06c	7.58±0.20b	8.01±0.02e	9.35±0.04c
T8	10.75±0.05a	11.71±0.10bc	6.67±0.09b	7.66±0.37ab	8.88±0.01cd	10.86±0.08a
T10	10.44±0.02c	13.22±0.23a	7.34±0.09a	7.58±0.03b	9.67±0.11a	10.80±0.08a
T13	8.72±0.07f	9.85±0.05d	5.48±0.29e	6.47±0.07c	7.28±0.10gh	8.27±0.02e
T16	9.22±0.10e	10.19±0.02d	5.90±0.01cd	6.60±0.08c	7.54±0.02fg	8.51±0.09d
T19	10.71±0.14ab	12.20±0.41b	7.24±0.01a	8.13±0.18a	9.21±0.19b	9.82±0.08b
T22	9.06±0.05e	10.15±0.15d	5.50±0.12e	6.29±0.17c	7.16±0.06h	8.23±0.09e

	AA ABTS method					
T0	5.42±0.02de	6.00±0.01a	4.42±0.04d	5.12±0.04f	5.29±0.03f	5.36±0.01cde
T2	6.00±0.01a	5.39±0.02cd	4.69±0.20bcd	5.35±0.03e	5.29±0.04f	5.23±0.01e
T4	5.42±0.02e	5.31±0.05d	5.08±0.02ab	4.86±0.02h	5.65±0.05c	5.62±0.05bc
T6	5.41±0.01e	5.55±0.10bcd	4.79±0.05abcd	5.14±0.03f	5.34±0.03f	5.35±0.01de
T8	5.73±0.04b	5.35±0.04d	4.57±0.08cd	5.00±0.02g	4.99±0.05g	4.49±0.28f
T10	5.30±0.08f	4.86±0.03e	4.85±0.01abc	4.52±0.03i	5.42±0.04e	5.33±0.02de
T13	5.73±0.05b	5.68±0.02bc	5.15±0.05a	5.74±0.01b	5.73±0.02b	5.71±0.01ab
T16	5.51±0.01d	5.57±0.28bcd	4.77±0.37abcd	5.48±0.03d	5.41±0.01e	5.37±0.03cde
T19	5.60±0.02c	5.62±0.01bcd	4.84±0.01abc	5.62±0.04c	5.58±0.01d	5.60±0.03bcd
T22	5.99±0.01a	5.76±0.14ab	5.17±0.04a	6.01±0.01a	5.95±0.01a	5.89±0.01a

Results are expressed as mean values \pm standard deviation of a triplicate for each wine replicate. Different letters in the same column represent significant differences, according to the Tukey test ($p < 0.05$), between time of bottle ageing for the same wine sample. Total polyphenols (mg L^{-1} gallic acid); polymerized polyphenols (mg L^{-1} catechin), non-polymerized polyphenols (mg L^{-1} catechin), total flavanols (mg L^{-1} catechin), total monomeric anthocyanin (mg L^{-1} malvidin-3-glucoside); colour index are express as index; and antioxidant activity (AA) by ABTS method (mM TEAC L^{-1}).

Phenolic acid concentration (mg L^{-1}) of Cabernet Sauvignon and Merlot wines obtained from 0%, 30% and 40% dehydrated grapes.

	Cabernet Sauvignon			Merlot		
	CS0	CS3	CS4	M0	M3	M4
<i>Gallic</i>						
T0	13.00±0.23b	23.61±1.44abcd	18.76±1.35c	16.36±0.62h	19.15±0.64f	21.61±0.78ab
T2	13.60±0.10h	21.18±0.75e	19.12±0.42bc	18.32±0.17g	19.05±0.19f	20.68±0.37ab
T4	14.34±0.15h	22.36±0.16cde	20.14±0.78abc	20.46±0.04f	19.30±0.23ef	20.89±0.22ab
T6	16.67±0.10g	23.28±0.45bcd	20.31±0.39abc	21.71±0.39ef	19.79±0.11def	20.94±0.71ab
T8	18.18±0.10cd	22.09±0.05de	20.83±0.31a	21.96±0.63de	21.36±0.07bc	22.19±0.49ab
T10	17.10±0.03ef	24.91±0.02ab	20.43±0.04abc	23.19±0.91cd	20.56±0.21cd	20.77±0.41ab
T13	18.42±0.02c	23.81±0.57abc	20.69±0.12a	25.01±0.08b	22.41±0.17a	20.89±0.03abc
T16	17.56±0.04de	24.33±0.08abc	21.39±0.15a	24.15±0.01bc	21.42±0.09b	22.49±0.17a
T19	23.55±0.08a	25.27±0.13a	20.04±0.04abcd	27.18±0.20a	20.13±0.44de	20.41±0.07b
T22	19.28±0.68b	23.28±0.40bcd	20.26±0.12abc	25.12±0.20b	21.43±0.20b	22.05±0.04abc
<i>Protocatechuic</i>						
T0	3.32±0.06g	13.13±1.05ab	10.32±0.85e	8.72±0.33g	16.74±0.78e	14.39±1.38e
T2	3.96±0.40g	11.89±0.14cd	10.74±0.35de	8.94±0.10g	17.23±0.52de	19.88±0.18d
T4	3.77±0.05fg	11.84±0.12cd	10.33±0.24e	10.94±0.15f	17.91±0.22d	21.67±0.02c
T6	4.48±0.16ce	11.37±0.22de	11.65±0.68bcd	11.86±0.21de	20.55±0.15b	22.81±0.55abc
T8	3.97±0.10f	10.74±0.12e	10.44±0.10e	11.68±0.32e	20.29±0.31bc	21.87±0.29bc
T10	4.20±0.04ef	11.88±0.07cd	11.23±0.20cde	12.95±0.51abc	20.20±0.08bc	22.46±0.37bc
T13	4.83±0.04bc	12.65±0.03bc	13.87±0.16a	12.90±0.09bc	22.24±0.11a	23.45±0.16ab
T16	4.81±0.06bc	13.93±0.45a	12.51±0.24b	13.36±0.02abc	21.74±0.17a	24.32±0.12a
T19	5.02±0.03abc	12.21±0.03bcd	12.11±0.22bc	12.39±0.03cd	19.38±0.07c	22.29±0.98bc
T22	5.41±0.23a	13.15±0.03abc	11.88±0.05bcd	13.60±0.05a	21.80±0.04a	24.23±0.05a
<i>Vanillic</i>						
T0	3.54±0.05e	6.76±0.28d	8.12±0.43abc	5.94±0.19e	13.43±0.46d	7.91±0.74g
T2	7.05±0.01a	6.43±0.27de	8.20±0.09abc	6.43±0.07d	11.86±0.40f	15.30±0.18f
T4	3.61±0.02de	6.38±0.02de	8.54±0.15a	6.49±0.02d	12.41±0.01ef	16.00±0.19ef
T6	3.82±0.03c	6.45±0.14de	7.10±0.43d	6.79±0.06bcd	13.16±0.07de	16.75±0.37e
T8	3.77±0.10cd	6.31±0.07e	4.61±0.17e	6.47±0.13d	13.06±0.42de	18.46±0.23d
T10	3.86±0.02c	7.83±0.09c	6.96±0.03d	6.66±0.29cd	15.94±0.25c	18.15±0.11d
T13	4.34±0.06b	8.57±0.07b	7.14±0.04d	8.83±0.08a	17.99±0.05a	19.84±0.05bc
T16	3.80±0.05cd	8.89±0.13ab	7.75±0.09bc	6.97±0.04bc	16.96±0.01b	19.62±0.10c
T19	4.20±0.01bc	9.18±0.04a	7.15±0.03cd	6.56±0.04d	17.57±0.32ab	21.19±0.25a
T22	4.12±0.16c	8.05±0.03c	7.42±0.13cd	7.06±0.07b	17.51±0.01ab	20.60±0.02abc
<i>Syringic</i>						
T0	2.32±0.05d	8.86±0.46bcd	2.16±0.36a	1.40±0.03e	1.92±0.08d	1.86±0.01e
T2	2.23±0.03d	8.60±0.67cde	1.72±0.01bc	1.54±0.03d	2.05±0.07cd	1.22±0.07d
T4	2.42±0.01d	7.81±0.06ef	1.80±0.03abc	1.74±0.05c	1.92±0.10d	1.71±0.04c
T6	2.57±0.03cd	8.12±0.10def	1.61±0.12cd	1.86±0.01bc	2.46±0.30ab	2.55±0.24b
T8	2.54±0.11cd	7.45±0.30f	1.62±0.02cd	1.49±0.12de	2.24±0.06abcd	1.78±0.06c
T10	2.53±0.01cd	9.07±0.12abc	1.65±0.06cd	2.03±0.03a	2.19±0.06abcd	1.63±0.03c
T13	2.72±0.02bc	8.04±0.05ef	1.31±0.04d	1.85±0.03bc	2.51±0.01a	1.77±0.02c
T16	2.51±0.02cd	9.45±0.04ab	1.57±0.01cd	1.76±0.01c	2.13±0.02bcd	2.37±0.02b
T19	3.16±0.01a	9.72±0.07ab	2.02±0.05abc	1.89±0.01b	2.42±0.08ab	3.00±0.08a
T22	2.86±0.27b	9.47±0.03ab	1.59±0.07cd	1.76±0.01c	2.37±0.18abc	2.86±0.04a

Ellagic

T0	4.01±0.11a	2.21±0.08b	1.07±0.06e	1.24±0.04b	2.20±0.11b	1.24±0.17e
T2	3.17±0.05b	1.69±0.15d	0.82±0.03f	1.40±0.08a	2.07±0.01b	1.22±0.02e
T4	3.24±0.13b	1.79±0.03cd	0.87±0.03f	0.98±0.01cd	2.19±0.03b	1.86±0.04cd
T6	3.84±0.01a	2.07±0.08bc	0.93±0.03ef	1.08±0.06c	1.98±0.13b	2.40±0.07a
T8	2.89±0.01c	1.79±0.13cd	1.72±0.13d	0.95±0.02d	2.55±0.12a	2.36±0.10a
T10	3.09±0.05b	2.40±0.15b	1.34±0.01e	0.92±0.04de	2.03±0.01b	1.22±0.05e
T13	2.72±0.04cd	2.89±0.07a	2.52±0.01b	0.75±0.02f	1.71±0.01c	0.76±0.04f
T16	2.67±0.07d	2.88±0.14a	2.81±0.03a	0.93±0.02de	1.24±0.03d	1.76±0.03d
T19	2.77±0.04cd	2.79±0.13a	2.38±0.03bc	0.83±0.02ef	1.39±0.09d	1.88±0.02cd
T22	2.77±0.03cd	2.89±0.12a	2.24±0.13c	0.96±0.03cd	1.29±0.09d	2.13±0.15b
<i>trans-Caftaric</i>						
T0	43.78±0.03b	14.63±0.85b	31.95±1.90a	41.53±1.26a	54.04±2.43a	43.37±0.42a
T2	46.67±0.36a	16.73±0.15a	21.87±0.19b	37.09±1.50bcd	28.15±0.78cd	35.12±0.04c
T4	39.02±1.19ef	13.25±0.25cd	22.64±0.37b	32.04±0.26bc	38.01±0.26b	37.37±0.52b
T6	41.71±0.91c	13.31±0.07cd	22.32±1.21b	39.24±0.80ab	28.48±0.14c	34.12±0.46d
T8	40.01±0.50de	11.67±0.01f	21.54±0.30b	38.03±0.46bc	28.60±0.78c	34.67±0.62cd
T10	40.71±0.06cd	13.91±0.04bc	22.90±0.12b	39.02±1.73ab	26.92±0.53cde	31.54±0.01d
T13	37.57±0.27f	11.92±0.04ef	21.46±0.04b	36.37±0.06cd	26.56±0.76cde	31.27±0.37d
T16	35.52±0.11g	11.82±0.05ef	21.21±0.08b	33.25±0.01e	26.61±0.08cde	31.01±0.06d
T19	44.68±0.37b	13.31±0.01cd	22.25±0.12b	35.42±0.01de	25.79±0.08de	30.91±0.04de
T22	38.82±0.21ef	12.63±0.01de	20.67±0.04b	34.66±0.23de	25.12±0.05e	29.93±0.06e
<i>Caffeic</i>						
T0	0.74±0.01de	0.70±0.01a	0.86±0.02a	0.80±0.01e	1.21±0.08a	0.96±0.07a
T2	0.78±0.02cd	0.59±0.03e	0.67±0.04b	1.21±0.01bc	0.95±0.04b	1.04±0.11a
T4	1.11±0.08a	0.56±0.02f	0.70±0.01b	0.96±0.03c	1.04±0.11bc	0.64±0.01de
T6	0.88±0.01b	0.62±0.01d	0.60±0.01c	0.80±0.04a	1.21±0.02bc	0.76±0.03cd
T8	0.67±0.02e	0.64±0.02c	0.69±0.03b	1.21±0.02bc	0.95±0.01c	0.80±0.09bc
T10	0.67±0.01e	0.70±0.03a	0.69±0.02b	0.96±0.03cd	1.04±0.02b	0.83±0.01bc
T13	0.80±0.02cd	0.71±0.05a	0.66±0.01b	0.80±0.02a	1.21±0.01bc	0.83±0.01bc
T16	0.76±0.02d	0.66±0.01bc	0.67±0.01b	1.21±0.05b	0.95±0.01c	0.82±0.02bc
T19	0.89±0.01b	0.67±0.03b	0.66±0.02b	0.96±0.01a	1.04±0.01bc	0.80±0.03bc
T22	0.85±0.01bc	0.67±0.05b	0.65±0.02bc	0.80±0.04a	1.21±0.20b	0.85±0.02b
<i>p-Coumaric</i>						
T0	11.99±0.02a	5.32±0.09b	4.81±0.31a	6.72±0.45cd	5.46±0.07a	3.98±0.02a
T2	5.87±0.08de	5.57±0.17ab	4.37±0.11e	5.94±0.11e	4.13±0.14f	3.66±0.03d
T4	5.74±0.06ef	5.30±0.16bc	4.38±0.07de	7.09±0.05abc	3.91±0.01g	3.71±0.01cd
T6	6.15±0.02c	5.31±0.09b	4.42±0.13cd	6.63±0.11cd	4.25±0.01ef	3.76±0.03c
T8	5.81±0.08e	5.02±0.11c	4.76±0.03ab	6.41±0.13cd	4.31±0.09def	3.75±0.02c
T10	5.99±0.05d	5.48±0.11b	4.74±0.01abc	6.90±0.19bcd	4.44±0.02cd	3.75±0.04c
T13	5.60±0.04f	5.43±0.03b	4.64±0.03abcde	7.35±0.04ab	4.41±0.06cde	3.89±0.02b
T16	6.14±0.01c	5.40±0.02b	4.69±0.03abcde	7.29±0.01ab	4.56±0.01bc	4.04±0.02a
T19	5.62±0.01f	5.82±0.04a	4.46±0.03bcde	6.90±0.03bc	4.20±0.03f	3.73±0.01c
T22	6.79±0.03b	5.56±0.03ab	4.71±0.05abcd	7.52±0.05a	4.67±0.02b	4.00±0.03a
<i>Ferulic</i>						
T0	2.33±0.03a	1.64±0.06ab	1.51±0.11a	11.28±0.62ab	21.13±0.81a	14.08±0.67b
T2	1.03±0.01bc	1.29±0.09cd	1.52±0.01a	10.84±0.05bc	14.39±0.40bc	13.98±0.41b
T4	0.97±0.08cd	1.75±0.21a	1.50±0.08a	11.86±0.16a	14.56±0.04bc	14.12±0.14b
T6	1.08±0.03b	1.49±0.13abc	1.49±0.12ab	10.87±0.18bc	10.78±0.08de	13.31±0.10bc
T8	0.80±0.06e	1.53±0.17abc	1.42±0.07ab	10.41±0.37c	15.08±0.50b	13.77±0.48b
T10	0.90±0.06de	1.68±0.05ab	1.29±0.03b	10.62±0.07bc	11.70±0.27d	12.24±0.06d
T13	0.65±0.01f	0.98±0.01e	1.45±0.01ab	8.57±0.02d	13.22±1.16c	11.93±0.18d
T16	0.69±0.02f	1.44±0.01bc	1.39±0.02ab	7.68±0.03e	14.28±0.04bc	15.14±0.03a
T19	0.90±0.01de	1.26±0.01cde	1.48±0.01ab	7.53±0.03e	9.96±0.03e	12.34±0.01d
T22	0.81±0.01e	1.12±0.02de	1.40±0.02ab	7.44±0.08e	10.89±0.01de	12.51±0.02cd

Results are expressed as mean values ± standard deviation of a triplicate for each wine replicate. Different letters in the same column represent significant differences, according to the Tukey test ($p < 0.05$), between time of bottle ageing for the same wine sample

Flavonoids compounds concentration (mg L⁻¹) of Cabernet Sauvignon and Merlot wines obtained from 0%, 30% and 40% dehydrated grapes.

	Cabernet Sauvignon			Merlot		
	CS0	CS3	CS4	M0	M3	M4
	<i>(+)Catechin</i>					
T0	17.82±0.15bc	14.63±0.73b	5.87±0.73a	17.75±0.23a	18.19±1.01a	7.44±0.01a
T2	18.71±0.35abc	16.44±0.01a	3.15±0.17c	16.04±0.48cd	6.65±0.24c	7.04±0.02b
T4	16.64±0.01c	12.40±0.13c	2.88±0.02c	16.68±0.22abcd	6.40±0.01cd	6.75±0.09c
T6	17.71±0.27bc	11.34±0.56de	2.99±0.09c	17.02±0.55abc	6.65±0.02c	5.69±0.04c
T8	16.43±0.46c	11.05±0.02ef	2.91±0.09c	15.82±0.37d	5.44±0.01d	4.12±0.21h
T10	20.23±1.44a	10.25±0.63f	4.61±0.05b	15.84±0.80d	8.20±0.18b	4.53±0.06g
T13	17.32±0.17bc	11.48±0.02ede	4.79±0.03b	17.25±0.03abc	8.64±0.19b	5.01±0.08f
T16	17.11±0.01bc	11.99±0.07cde	5.12±0.10b	16.68±0.02abcd	8.78±0.07b	5.65±0.05de
T19	19.51±0.70ab	12.14±0.13cd	4.94±0.01b	16.42±0.02bcd	8.60±0.04b	5.60±0.01de
T22	18.35±0.05abc	12.18±0.06cd	4.76±0.05b	17.18±0.27ab	8.86±0.26b	5.43±0.05e
	<i>(-)Epicatechin</i>					
T0	27.03±1.25a	20.33±0.06a	21.53±2.35a	21.96±0.54b	35.01±0.05a	24.61±0.01de
T2	24.88±0.61ab	20.67±0.02a	18.35±0.33b	16.13±0.19cde	21.54±1.12cd	22.64±0.88e
T4	11.50±0.10e	12.96±0.02e	15.47±0.99bcde	30.97±1.27a	21.98±0.02cd	27.01±0.50cd
T6	12.48±0.44de	12.37±0.09ef	16.91±0.35bc	16.98±0.81cd	25.67±0.78b	28.99±1.01bc
T8	14.64±0.35cde	11.62±0.35fg	14.28±1.79cde	17.44±1.04c	22.38±0.77cd	33.16±1.17a
T10	19.60±0.19bc	13.89±0.22d	12.43±0.46c	13.57±0.53ef	24.27±0.45bc	30.04±0.03b
T13	15.68±0.31cde	11.16±0.39g	12.87±0.23de	14.11±0.31def	20.23±1.07d	24.19±1.07de
T16	12.67±0.23de	11.80±0.28fg	13.41±0.10de	11.98±0.12fg	21.48±0.71cd	26.31±0.50cd
T19	18.90±0.98bcd	16.80±0.17b	15.72±0.38bcd	9.70±0.05g	26.52±2.04b	30.01±0.66b
T22	17.63±0.09cde	14.75±0.57c	15.01±0.48cde	11.27±0.13fg	26.80±0.94b	28.06±1.14bc
	<i>Myricetin</i>					
T0	5.57±0.09h	3.83±0.14f	3.59±0.28bc	7.96±0.03c	3.10±0.06ab	3.01±0.16abc
T2	5.68±0.05h	4.65±0.06e	3.84±0.07ab	7.30±0.01f	2.60±0.01c	2.94±0.39abc
T4	8.79±0.21b	5.29±0.06cd	3.53±0.11bc	8.97±0.13d	2.57±0.02c	2.69±0.01bc
T6	7.20±0.01ef	5.87±0.04b	4.07±0.08a	9.60±0.08c	2.50±0.01c	2.64±0.04c
T8	6.78±0.05g	6.15±0.05b	4.14±0.04a	9.57±0.15c	2.65±0.02c	2.76±0.03bc
T10	7.35±0.14e	6.42±0.04a	3.39±0.01c	10.43±0.21ab	3.08±0.03b	2.66±0.01c
T13	7.06±0.05f	5.15±0.04d	3.41±0.07c	10.29±0.08b	3.39±0.33a	3.07±0.01ab
T16	7.78±0.05d	5.44±0.21c	3.48±0.06c	10.45±0.02ab	3.18±0.07ab	3.18±0.02a
T19	9.10±0.04a	5.32±0.01cd	3.69±0.01bc	10.29±0.01b	3.06±0.01b	3.31±0.02a
T22	8.50±0.02c	5.87±0.01b	3.43±0.02c	10.59±0.08a	3.12±0.01ab	3.28±0.03a
	<i>Quercetin</i>					
T0	12.55±0.80h	2.53±0.09d	2.33±0.13d	15.59±0.43c	3.60±0.22bc	4.30±0.06abc
T2	13.47±0.01g	3.61±0.31c	2.25±0.03d	14.62±0.13f	2.81±0.03g	4.12±0.31c
T4	12.99±0.02gh	4.21±0.02b	2.20±0.02d	17.01±0.14cd	2.94±0.05fg	4.02±0.01c
T6	17.29±0.12de	4.44±0.07ab	2.61±0.04c	17.88±0.22ab	3.10±0.02ef	4.19±0.05bc
T8	16.50±0.22ef	4.91±0.06a	2.80±0.01b	17.63±0.39abc	3.44±0.04cd	4.15±0.06bc
T10	18.18±0.02c	4.79±0.04a	2.76±0.02b	18.18±0.38a	3.30±0.03de	4.42±0.02ab
T13	15.94±0.14f	4.00±0.01bc	2.54±0.05c	17.24±0.31bcd	3.72±0.04ab	4.00±0.03c
T16	17.40±0.11cd	2.93±0.50d	2.49±0.04c	16.85±0.09d	3.37±0.02d	4.57±0.02a
T19	21.74±0.40a	2.95±0.01d	3.05±0.02a	17.42±0.03abcd	2.96±0.02fg	3.01±0.01d
T22	19.66±0.53b	4.77±0.04a	2.98±0.03a	17.88±0.23ab	3.88±0.03a	4.43±0.01ab
	<i>Kaempferol</i>					
T0	1.91±0.37e	0.61±0.01e	0.62±0.02ef	1.83±0.13b	0.72±0.02e	0.66±0.01cde
T2	2.40±0.10bcd	0.65±0.03de	0.60±0.01ef	0.95±0.02e	0.63±0.01gh	0.64±0.01c
T4	2.08±0.09de	0.73±0.02d	0.59±0.02f	0.97±0.03de	0.64±0.03b	0.66±0.02de
T6	2.84±0.05a	0.70±0.01c	0.63±0.03de	1.10±0.01e	0.66±0.02g	0.68±0.01bc
T8	2.62±0.09abc	0.81±0.03b	0.68±0.01bc	1.14±0.01c	0.69±0.01f	0.68±0.01bc
T10	2.79±0.02ab	0.80±0.02b	0.71±0.02b	1.19±0.02c	1.01±0.05c	0.66±0.04de
T13	2.34±0.10cd	0.69±0.03cd	0.62±0.04ef	1.09±0.02cd	1.10±0.02b	0.59±0.01f
T16	2.53±0.02abc	0.61±0.02e	0.55±0.02g	1.10±0.02c	0.60±0.01i	0.67±0.02bcd
T19	2.80±0.09a	0.69±0.01c	0.79±0.01a	2.91±0.01a	0.85±0.03d	0.66±0.01cd
T22	2.62±0.01ac	1.54±0.04a	0.66±0.01cd	3.03±0.05a	1.18±0.02a	1.01±0.01a
	<i>Malvidin-3-O-glucoside</i>					
T0	162.05±3.10a	73.85±1.28a	10.16±0.02a	102.65±1.43a	5.10±0.45	5.10±1.21b
T2	123.60±0.28b	43.35±0.91b	5.90±0.06b	80.06±1.42b	4.99±0.02	7.61±0.10a
T4	86.17±0.56c	40.45±0.25c	1.98±0.04c	60.56±0.42c	0.91±0.43	3.41±0.25c
T6	84.49±0.84c	19.25±0.07d	0.57±0.04d	45.23±0.06d	nd	2.11±0.02d
T8	49.76±0.02d	14.25±0.29e	nd	33.82±0.38e	nd	0.84±0.05e
T10	38.52±0.70e	8.78±0.10f	nd	26.05±0.08f	nd	0.58±0.03e
T13	15.92±0.19f	nd	nd	10.12±0.02g	nd	nd
T16	10.27±0.23g	nd	nd	7.05±0.07h	nd	nd
T19	13.07±0.19f	nd	nd	6.76±0.08h	nd	nd
T22	8.46±0.03g	nd	nd	4.13±0.03i	nd	nd
	<i>Cyanidin-3-O-glucoside</i>					
T0	8.29±0.14a	3.56±0.24a	0.81±0.01e	8.32±0.08a	1.08±0.07c	1.35±0.09a
T2	6.91±0.31b	2.51±0.15c	0.79±0.03ef	6.85±0.19b	1.10±0.03bc	1.22±0.01bc
T4	5.27±0.10c	2.33±0.02c	0.79±0.03ef	5.62±0.21c	0.94±0.02ef	1.05±0.02cd
T6	4.64±0.26d	1.61±0.02e	0.76±0.02f	4.42±0.01d	0.90±0.01f	1.05±0.01d
T8	3.28±0.01e	1.38±0.01ef	0.77±0.01ef	3.11±0.01e	0.90±0.01f	0.93±0.01e
T10	2.44±0.02f	1.21±0.01f	0.44±0.01g	3.07±0.02e	0.82±0.02g	0.90±0.01e
T13	1.57±0.01g	2.94±0.01b	1.16±0.02a	1.73±0.01f	1.36±0.04a	1.31±0.02ab
T16	1.34±0.02g	1.34±0.02f	1.02±0.03c	1.52±0.02fg	1.04±0.03cd	1.26±0.01ab

T19	1.57±0.02g	1.20±0.02f	1.07±0.04b	1.52±0.01fg	1.00±0.06de	0.88±0.01e
T22	1.26±0.01g	1.96±0.03d	0.96±0.01d	1.26±0.01g	1.17±0.07b	1.13±0.02cd
<i>Peonidin-3-O-glucoside</i>						
T0	4.26±0.36a	2.48±0.12a	1.45±0.01a	5.52±0.08a	1.67±0.06a	1.85±0.01a
T2	2.48±0.02b	1.99±0.03b	1.93±0.03b	4.70±0.05b	1.61±0.03a	1.71±0.02b
T4	1.45±0.04c	1.93±0.01b	1.36±0.01bc	4.05±0.03c	1.44±0.03b	1.57±0.03c
T6	4.26±0.10c	1.59±0.02c	1.37±0.02bc	3.40±0.01d	1.43±0.03bc	1.54±0.01c
T8	2.48±0.05d	1.51±0.01cd	1.93±0.01bcd	2.93±0.03e	1.44±0.01b	1.40±0.09d
T10	1.45±0.07de	1.52±0.02cd	1.36±0.03d	2.68±0.01f	1.36±0.04c	1.43±0.01d
T13	1.57±0.01de	1.47±0.05cd	1.34±0.04bcd	1.95±0.04f	1.47±0.02b	1.44±0.01d
T16	1.34±0.01e	1.44±0.02de	1.93±0.01cd	1.80±0.01g	1.45±0.01b	1.44±0.02d
T19	1.56±0.01de	1.41±0.03de	1.36±0.07cd	1.77±0.03g	1.46±0.01b	1.40±0.01d
T22	1.26±0.02e	1.33±0.01e	1.32±0.01d	1.63±0.01h	1.40±0.03bc	1.39±0.03d
<i>Delphinidin-3-O-glucoside</i>						
T0	15.65±0.96a	4.67±0.21a	nd	8.33±0.26b	0.20±0.02a	0.42±0.05a
T2	11.81±0.33b	2.91±0.12b	nd	10.24±0.12a	0.21±0.01a	0.33±0.02b
T4	8.72±1.04c	2.58±0.05c	nd	8.29±0.09b	nd	nd
T6	8.65±0.05c	1.28±0.01d	nd	6.42±0.06c	nd	nd
T8	5.01±0.02d	0.94±0.02e	nd	4.45±0.06d	nd	nd
T10	3.07±0.03e	0.64±0.02f	nd	4.38±0.04d	nd	nd
T13	1.59±0.02f	0.23±0.01g	nd	1.75±0.02e	nd	nd
T16	0.99±0.02fg	nd	nd	1.19±0.04f	nd	nd
T19	0.16±0.01g	nd	nd	0.38±0.01g	nd	nd
T22	0.19±0.01g	nd	nd	0.29±0.01g	nd	nd

Results are expressed as mean values \pm standard deviation of a triplicate for each wine replicate. Different letters in the same column represent significant differences, according to the Tukey test ($p < 0.05$), between time of bottle ageing for the same wine sample.

nd: Value less than detection limit of the method.

APÊNDICE B – Termo de Consentimento Livre e Esclarecido. (Análise sensorial descritiva quantitativa dos vinhos)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRAUAÇÃO EM CIÊNCIA DE
ALIMENTOS



Pesquisador Responsável: Marilde T. Bordignon Luiz
Endereço: Rodovia Admar Gonzaga 1346 Itacorubi Florianópolis SC –cep:
88034-001
Fone: 48-3721-5397
Email: marilde.bordignon@ufsc.br

TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO

O Sr.(a) está sendo convidado(a) como voluntário(a) a participar da pesquisa: Desidratação de uvas a frio: evolução dos compostos químicos durante o processo e caracterização dos vinhos durante armazenamento em garrafa.

Este estudo tem por objetivo avaliar a evolução dos compostos químicos de uvas Cabernet Sauvignon e Merlot durante processo de desidratação a frio, bem como, caracterizar, através de análises química e sensorial, os vinhos obtidos destas uvas.

A desidratação de uvas para fins enológicos é amplamente conhecida em diversos países, o Brasil, porém, ainda apresenta uma vitivinicultura jovem, onde a técnica de desidratação de uvas para elaboração de vinhos é pouco explorada. Buscando compreender as alterações que a desidratação provoca na uva e conseqüentemente nos vinhos elaborados a partir desta matéria prima, propomos esta pesquisa. Motivados por uma demanda crescente destes vinhos pelo consumidor nacional, a análise sensorial é ferramenta importante para caracterização destes vinhos.

Serão analisados sensorialmente vinhos tintos elaborados a partir das variedades Cabernet Sauvignon e Merlot com três diferentes percentuais de desidratação. Cada julgador receberá aproximadamente 15 mL de cada amostra em taças ISO de degustação, e será solicitado que o julgador não ingira a bebida, desprezando a mesma na pia da cabine.

Para participar deste estudo você não terá nenhum custo, nem receberá qualquer vantagem financeira. Você será esclarecido(a) sobre o estudo em qualquer aspecto que desejar e estará livre para participar ou recusar-se a participar. Poderá retirar seu consentimento ou interromper

a participação a qualquer momento. A sua participação é voluntária e a recusa em participar não acarretará qualquer penalidade ou modificação na forma em que é atendido pelo pesquisador

O pesquisador irá tratar a sua identidade com padrões profissionais de sigilo. Os resultados da pesquisa estarão à sua disposição quando finalizada. Seu nome ou o material que indique sua participação não será liberado sem a sua permissão.

O (A) Sr.(a) não será identificado(a) em nenhuma publicação que possa resultar deste estudo.

Este termo de consentimento encontra-se impresso em duas vias, sendo que uma cópia será arquivada pelo pesquisador responsável, no Laboratório de Bioquímica do CAL-UFSC e a outra será fornecida a você.

Caso haja danos decorrentes dos riscos previstos, o pesquisador assumirá a responsabilidade pelos mesmos.

Eu, _____,
portador do documento de Identidade _____ fui informado (a) dos objetivos do estudo “Desidratação de uvas a frio: evolução dos compostos químicos durante o processo e caracterização dos vinhos durante armazenamento em garrafa”, de maneira clara e detalhada e esclareci minhas dúvidas. Sei que a qualquer momento poderei solicitar novas informações e modificar minha decisão de participar se assim o desejar.

Declaro que concordo em participar desse estudo. Recebi uma cópia deste termo de consentimento livre e esclarecido e me foi dada à oportunidade de ler e esclarecer as minhas dúvidas.

Videira, _____ de _____ de 201_.

Nome Assinatura participante/Data

Nome Assinatura pesquisador/Data

Nome Assinatura

testemunha/Data _____

Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

APÊNDICE C – Ficha para análise sensorial descritiva quantitativa (ADQ) desenvolvida pela equipe de julgadores e utilizada para avaliação das amostras



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRAUAÇÃO EM CIÊNCIA DE
ALIMENTOS



Nome do Julgador _____

Prove cuidadosamente a amostra e avalie a intensidade de cada atributo de cor, aroma e paladar:

Amostra: _____

	Pouco intenso	Extremamente intenso
<u>Aparência</u>		
Vermelha	-----	
Vermelha Oxidada	-----	
<u>Aromas</u>	Imperceptível	Extremamente Intenso
Frutas Vermelhas	-----	
Álcool	-----	
Vegetal	-----	
Baunilha	-----	
Madeira	-----	
Chocolate	-----	
Café	-----	
Espetárias	-----	
<u>Paladar</u>	Imperceptível	Extremamente Intenso
Amargo	-----	
Doce	-----	
Ácido	-----	
Astringência	-----	
Untuosidade	-----	
Sensação Alcoólica	-----	
<u>Avaliação Global</u>	Desgostei muitíssimo	Gostei muitíssimo

ANEXO A – Parecer de aprovação do Comitê de Ética em Pesquisa com Seres Humanos da Universidade Federal de Santa Catarina

Plataforma Brasil - Ministério da Saúde

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

PROJETO DE PESQUISA

Título: Desidratação de uvas a frio: evolução dos compostos químicos durante o processo e
Área Temática: caracterização dos vinhos durante armazenamento em garrafa

Pesquisador: Marilde Terezinha Bordignon Luiz

Versão: 1

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

CAAE: 03005412.3.0000.0121

PARECER CONSUBSTANCIADO DO CEP

Número do Parecer: 37816

Data da Relatoria: 11/06/2012

Apresentação do Projeto:

Trata-se de projeto para dissertação de mestrado em Ciências dos Alimentos, em serão recrutados 15 provadores de vinho para fazer análise sensorial através de escala semi estruturada para Análise Descritiva e Qualitativa, para correlacionar com os resultados das análises físico químicas e cromatográficas.

Objetivo da Pesquisa:

Avaliar a evolução dos compostos químicos de uvas Cabernet Sauvignon e Merlot durante processo de desidratação a frio; Caracterizar, através de análises química e sensorial, os vinhos obtidos destas uvas desidratadas.

Avaliação dos Riscos e Benefícios:

Para minimizar os riscos, os julgadores serão previamente treinados e orientados para não ingerir a bebida. Os benefícios referem-se a possibilidades de utilização de uvas desidratadas na produção de vinho, com produção de novos conhecimentos e aplicação prática.

Comentários e Considerações sobre a Pesquisa:

O projeto está bem estruturado e não apresenta problemas éticos ou metodológicos.

Considerações sobre os Termos de apresentação obrigatória:

Todos os documentos foram apresentados e o TCLE está adequado, com informações esclarecedoras.

Recomendações:

Não se aplica

Conclusões ou Pendências e Lista de Inadequações:

Não se aplica

Situação do Parecer:

Aprovado

Necessita Apreciação da CONEP:

Não

Considerações Finais a critério do CEP:

O colegiado acata o parecer do relator.

FLORIANÓPOLIS, 17 de Junho de 2012

Assinado por:

Washington Portela de Souza