

MICHELLE IZOLINA LOPES DE SOUZA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE VINHOS DE UVAS VINÍFERAS E
UVAS AMERICANAS E AVALIAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO POR
OZONIZAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2014

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

S729c
2014 Souza, Michelle Izolina Lopes de, 1988-
Caracterização físico-química de vinhos de uvas viníferas e
uvas americanas e avaliação do processo oxidativo por
ozonização / Michelle Izolina Lopes de Souza. – Viçosa, MG,
2014.

xii, 69f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Paulo Henrique Alves da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.58-69.

1. Vinho. 2. Ozonização. 3. Caracterização físico-química.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Tecnologia
de Alimentos. Progrma de Pós-graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos. II. Título.

CDD 22. ed. 641.22

MICHELLE IZOLINA LOPES DE SOUZA

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE VINHOS DE UVAS VINÍFERAS E UVAS AMERICANAS E AVALIAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO POR OZONIZAÇÃO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 21 de fevereiro de 2014.

Sebastião Tavares de Rezende

Érica Nascif Rufino Vieira

Monique Renon Eller
(Coorientadora)

Paulo Henrique Alves da Silva
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora, pela proteção e por me conduzir sempre pelo melhor caminho.

Aos meus familiares, pelo amor e apoio incondicional na busca pela minha felicidade.

À Universidade Federal de Viçosa, especialmente, ao Departamento de Tecnologia de Alimentos pela formação e oportunidade de realização deste curso.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Paulo Henrique Alves da Silva, pela orientação, apoio e oportunidades concedidas.

Ao professor Paulo César Stringheta e seus orientados, pelos conselhos e apoio fundamental na realização dos ensaios experimentais.

A professora Monique Renon Eller, pelas sugestões, amizade e atenção dispensada durante todas etapas deste trabalho.

Ao professor Alexandre Fontes Pereira pelos ensinamentos imprescindíveis para as análises de cromatografia gasosa.

A todos os funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, em especial, Pio, Cristiane, Valério, Ademir e Carlinhos.

A todos meus amigos, que sempre acreditaram em meu potencial e com isso me incentivaram a lutar pelos meus sonhos. Em especial, a Mayara pelo apoio e companhia durante os ensaios experimentais, provando mais uma vez que amizades de verdade o tempo não consegue abalar.

Aos meus colegas de laboratório, Jussara, Brenda, Douglas e Ariel, e a todos os amigos formados no decorrer deste curso, pelo carinho, companheirismo e momentos descontração.

Àqueles que por ventura não foram citados, mas que direta ou indiretamente contribuíram ou me incentivaram na realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

MICHELLE IZOLINA LOPES DE SOUZA, filha de João Odeon de Souza e Maria de Fatima Lopes de Souza, nasceu em Viçosa, Estado de Minas Gerais, em 14 de março de 1988.

Em março de 2007, iniciou na Universidade Federal de Viçosa o curso de graduação em Engenharia de Alimentos, concluindo em janeiro de 2012.

Em março de 2012, ingressou no Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa, na área de Química, Física e Bioquímica dos Alimentos, defendendo dissertação em 21 de fevereiro de 2014.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1. Produção de vinhos no Brasil.....	2
2.2. Composição e estrutura molecular do vinho.....	3
2.3. Efeitos da oxidação sobre a composição do vinho.....	8
2.4. Ozônio como agente oxidante.....	10
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	13
3.1. Caracterização físico-química de vinhos de uvas viníferas e uvas americanas.....	13
3.1.1. Obtenção das amostras	13
3.1.2. Delineamento experimental.....	13
3.1.3. Métodos analíticos.....	13
3.1.3.1. Teor alcoólico.....	14
3.1.3.2. Densidade.....	14
3.1.3.3. Sólidos solúveis totais.....	14
3.1.3.4. Açúcares redutores.....	14
3.1.3.5. Extrato seco.....	14
3.1.3.6. Extrato seco reduzido.....	14
3.1.3.7. Relação álcool em peso/extrato seco reduzido.....	15
3.1.3.8. Cinzas.....	15
3.1.3.9. pH.....	15
3.1.3.10. Acidez livre, fixa e total.....	15
3.1.3.11. Sulfito livre, combinado e total.....	15
3.1.3.12. Antocianinas monoméricas, polimerizadas e totais.....	16
3.1.3.13. Polifenóis totais.....	17
3.1.3.14. Contribuição das antocianinas poliméricas à cor.....	17
3.1.3.15. Características cromáticas	18
3.1.3.16. Análise cromatográfica de compostos voláteis.....	19

3.2. Avaliação do processo oxidativo por ozonização.....	20
3.2.1. Obtenção das amostras	20
3.2.2. Delineamento experimental.....	20
3.2.3. Oxidação das amostras.....	21
3.2.4. Métodos analíticos.....	21
3.2.4.1. Capacidade antioxidante.....	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1. Caracterização físico química de vinhos de uvas viníferas e uvas americanas.....	22
4.1.1. Teor alcoólico, sólidos solúveis totais, densidade e açúcares redutores.....	22
4.1.2. Extrato seco, extrato seco reduzido (ESR), relação álcool em peso/extrato seco reduzido (TA/ESR) e cinzas.....	24
4.1.3. Acidez total, volátil, fixa e pH.....	25
4.1.4. Sulfito total, livre e combinado.....	27
4.1.5. Antocianinas totais, monoméricas e poliméricas.....	29
4.1.6. Contribuição das antocianinas poliméricas à cor.....	30
4.1.7. Características cromáticas.....	31
4.1.8. Análise cromatográfica de compostos voláteis.....	34
4.2. Avaliação do processo oxidativo por ozonização.....	36
4.2.1. Efeito do ozônio sobre a concentração de sulfito total, livre e combinado.....	38
4.2.2. Efeito do ozônio sobre as antocianinas totais, monoméricas, poliméricas e polifenóis totais.....	40
4.2.3. Efeito do ozônio sobre a contribuição das antocianinas poliméricas à cor.....	44
4.2.4. Efeito do ozônio sobre as características cromáticas.....	46
4.2.5. Efeito do ozônio sobre a capacidade antioxidante.....	54
4.2.6. Efeito do ozônio sobre os voláteis.....	55
5. CONCLUSÃO.....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-	Esquema do sistema de geração de ozônio por descarga por efeito carona.....	12
Figura 2-	Efeito do ozônio sobre a concentração média de sulfito total nos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	39
Figura 3-	Efeito do ozônio sobre a concentração média de sulfito livre nos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	39
Figura 4-	Efeito do ozônio sobre a concentração média de sulfito combinado nos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	40
Figura 5-	Efeito do ozônio sobre a concentração média de antocianinas totais nos vinhos tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	41
Figura 6-	Efeito do ozônio sobre a concentração média de antocianinas monoméricas nos vinhos tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	42
Figura 7-	Efeito do ozônio sobre a concentração média de antocianinas poliméricas nos vinhos tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	43
Figura 8-	Efeito do ozônio sobre a concentração média de polifenóis totais nos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	44
Figura 9-	Efeito do ozônio sobre a densidade de cor média dos vinhos tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	45
Figura 10-	Efeito do ozônio sobre a cor decorrente as antocianinas poliméricas média dos vinhos tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	45
Figura 11-	Efeito do ozônio sobre a porcentagem de contribuição dos taninos e de antocianinas monoméricas para a cor média dos vinhos tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	46

Figura 12-	Efeito do ozônio sobre a coordenada L* dos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	47
Figura 13-	Efeito do ozônio sobre a coordenada a* dos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	48
Figura 14-	Efeito do ozônio sobre a coordenada b* dos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	49
Figura 15-	Efeito do ozônio sobre a cromaticidade média dos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	50
Figura 16-	Efeito do ozônio sobre o ângulo de tonalidade médio dos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	51
Figura 17-	Efeito do ozônio a intensidade de cor média dos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	52
Figura 18-	Efeito do ozônio a tonalidade de cor média dos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	53
Figura 19-	Foto dos vinhos branco, tinto de uva americana e tinto de uva vinífera sem ozonização, ozonizado nas concentrações de, aproximadamente 8 mg.L ⁻¹ e 18 mg.L ⁻¹	53
Figura 20-	Efeito do ozônio sobre a capacidade antioxidante média nos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	54
Figura 21-	Efeito do ozônio sobre a concentração média de acetaldeído nos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana.....	55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1-	Limites analíticos para o vinho de mesa.....	4
Tabela 2-	Valores médios de teor alcoólico ($^{\circ}\text{GL} - 20^{\circ}\text{C}$), sólidos solúveis totais ($^{\circ}\text{Brix}$), densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e açúcares redutores ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) dos vinhos de uvas viníferas e americanas.....	22
Tabela 3-	Valores médios de extrato seco ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), extrato seco reduzido - ESR ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), relação entre teor alcoólico em peso e extrato seco reduzido (TA/ESR) e cinzas ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) dos vinhos de uvas viníferas e americanas.....	24
Tabela 4-	Valores médios de acidez total ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido tartárico), acidez volátil ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido acético), acidez fixa ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido tartárico), e pH dos vinhos de uvas viníferas e americanas.....	26
Tabela 5-	Valores médios de sulfito total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), sulfito livre ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e sulfito combinado ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) dos vinhos de uvas viníferas e americanas.....	28
Tabela 6-	Valores médios de antocianinas totais ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), antocianinas monoméricas ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), antocianinas poliméricas ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), e polifenóis totais ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) dos vinhos de uvas viníferas e americanas.....	29
Tabela 7-	Valores médios de densidade de cor, cor decorrente das antocianinas poliméricas e porcentagem de contribuição dos taninos e de antocianinas monoméricas à cor dos vinhos de uvas viníferas e americanas.....	31
Tabela 8-	Valores médios das análises de cor no sistema tridimensional com três coordenadas, conhecido como o espaço CIE $L^*a^*b^*$ dos vinhos de uvas viníferas e americanas.....	32
Tabela 9-	Valores médios de cromaticidade (C^*), hue (H^*), intensidade da cor e tonalidade dos vinhos de uvas viníferas e americanas.....	33
Tabela 10-	Valores médios das concentrações de 1-propanol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), álcool isoamílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e álcool isobutílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) dos vinhos de uvas viníferas e americanas analisados.....	34

Tabela 11-	Valores médios das concentrações de metanol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), acetaldeído ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e acetato de etila ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), dos vinhos de uvas viníferas e americanas.....	35
Tabela 12-	Valores médios de teor alcoólico ($^{\circ}\text{GL} - 20^{\circ}\text{C}$), densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^3$), sólidos solúveis totais ($^{\circ}\text{Brix}$), pH, açúcares redutores ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), extrato seco ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), extrato seco reduzido- ESR ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), relação álcool em peso/extrato seco reduzido-TA/ESR, cinzas ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), e acidez total, volátil e fixa ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$) do vinho de uva americana sem ozonização, ozonizado nas concentrações de aproximadamente $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	36
Tabela 13-	Valores médios de teor alcoólico ($^{\circ}\text{GL} - 20^{\circ}\text{C}$), densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^3$), sólidos solúveis totais ($^{\circ}\text{Brix}$), pH, açúcares redutores ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), extrato seco ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), extrato seco reduzido- ESR ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), relação álcool em peso/extrato seco reduzido-TA/ESR, cinzas ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), e acidez total, volátil e fixa ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$) do vinho de uva vinífera sem ozonização, ozonizado nas concentrações de aproximadamente $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	37
Tabela 14-	Valores médios de teor alcoólico ($^{\circ}\text{GL} - 20^{\circ}\text{C}$), densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^3$), sólidos solúveis totais ($^{\circ}\text{Brix}$), pH, açúcares redutores ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), extrato seco ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), extrato seco reduzido- ESR ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), relação álcool em peso/extrato seco reduzido-TA/ESR, cinzas ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), e acidez total, volátil e fixa ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$) do vinho de uva americana sem ozonização, ozonizado nas concentrações de aproximadamente $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	38
Tabela 15-	Valores médios das concentrações de acetato de etila ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), álcool isoamílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), álcool isobutílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), metanol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e 1-propanol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) do vinho branco sem ozonização, ozonizado nas concentrações de aproximadamente $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	56
Tabela 16-	Valores médios das concentrações de acetato de etila ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), álcool isoamílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), álcool isobutílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), metanol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e 1-propanol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) do vinho tinto de uva vinífera sem ozonização, ozonizado nas concentrações de aproximadamente $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	56
Tabela 17-	Valores médios das concentrações de acetato de etila ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), álcool isoamílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), álcool isobutílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), metanol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e 1-propanol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) do vinho tinto de uva americana sem ozonização, ozonizado nas concentrações de aproximadamente $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	56

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

OIV - International Organization of Vine and Wine

UVIBRA - União Brasileira de Vitivinicultura

PIQ's - Padrões de Identidade e Qualidade

FDA - Food and Drugs Administration

DMA - Portable Density Meter

DNS - Ácido 3,5-dinitro salicílico

ESR – Extrato seco reduzido

TA/ESR - Relação entre teor alcoólico em peso e extrato seco reduzido

IAL - Instituto Adolfo Lutz

FD – Fator de diluição

FA – Fator de ajuste

ABTS - 2,2'-azinobis-3-etil-benzotiazolina-6-ácido sulfônico

RESUMO

SOUZA, Michelle Izolina Lopes de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2014. **Caracterização físico-química de vinhos de uvas viníferas e uvas americanas e avaliação do processo oxidativo por ozonização.** Orientador: Paulo Henrique Alves da Silva. Coorientadores: Monique Renon Eller e Paulo César Stringheta.

A vitivinicultura brasileira sempre se caracterizou pela produção de vinhos comuns de uvas americanas, mais adaptáveis às condições climáticas do Brasil. Entretanto, os vinhos finos produzidos com variedades da espécie *Vitis vinífera* são considerados de melhor qualidade e sua produção e consumo tem aumentado significativamente no Brasil e no mundo. São vinhos claramente distintos em termos sensoriais, embora a sua composição, em termos de legislação, seja a mesma. A primeira parte deste trabalho teve como objetivo a caracterização físico-química de vinhos de uvas viníferas e uvas americanas e a comparação da composição dos mesmos. Os vinhos provenientes da espécie vinífera apresentaram, de uma maneira geral, maior teor alcoólico, pH, concentração de sólidos solúveis totais, açúcares redutores, extrato seco, extrato seco reduzido, sulfito total e combinado, e menor acidez. Essas características podem evidenciar a melhor adequação das uvas viníferas ao processo de produção de vinhos. Os demais parâmetros analisados, referentes à cor e compostos voláteis, não apresentaram características similares para vinhos do mesmo grupo, indicando uma não dependência da espécie de uva, e sim da sua variedade. A fim de melhorar as características de cor, sabor e aroma desta bebida, surgiram técnicas que promovem sua oxidação, com objetivo de acelerar o seu processo de maturação, melhorando sua qualidade, que é um fator decisivo na escolha de um vinho. Dessa forma, a segunda parte deste trabalho avaliou o processo oxidativo por ozônio e suas implicações nas características químicas e de cor dos vinhos. Foi observado aumento significativo na concentração de acetaldeído, produto da oxidação do etanol, e reduções das concentrações de sulfito total, sulfito livre, antocianinas totais, antocianinas monoméricas, antocianinas poliméricas e polifenóis totais. No geral, essas reduções foram proporcionais à concentração de ozônio aplicada e refletiram nas características de cor e capacidade antioxidante dos vinhos, de forma que o efeito da ozonização sobre essas propriedades foi maior do que o previsto.

ABSTRACT

SOUZA, Michelle Izolina Lopes de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February of 2014. **Physicochemical characterization in wines of vinifera and american grapes and evaluation of the oxidative process by ozonation.** Advisor: Paulo Henrique Alves da Silva. Co-advisors: Monique Renon Eller and Paulo César Stringheta.

Brazilian wine industry has always been characterized by the production of common wine from american grapes, more adaptable to climatic conditions in Brazil. However, the fine wines produced from the varieties of the specie *Vitis vinifera* are considered of better quality and their production and consumption has increased significantly in Brazil and worldwide. Their wines are clearly distinct in sensory terms, although its composition, in terms of legislation, is the same. The first part of this study had the objective of physicochemical characterization of wines from american grapes and wines from vinifera grapes and the comparison of the composition of these wines. The wines from vinifera species showed, in general, higher alcohol content, pH, total soluble solids, reducing sugars, dry extract, dry extract lowered, total and combined sulfite, and lower acidity. These characteristics can show the best fit of the vinifera grapes to the winemaking process. The other parameters, regarding the color and the volatiles compounds, did not show similar characteristics to wines of the same group, indicating a non-dependency on the grape species, but on its variety. In order to improve the characteristics of color, flavor and aroma of this drink, techniques have been developed to promote its oxidation, improving its quality, which is a decisive factor when choosing a wine. Therefore, the second part of this study evaluated the oxidation process by ozone, aiming the acceleration of its maturation process, and its implications on the chemical characteristics and color of wines. A significant increase in the concentration of acetaldehyde, the oxidation product of ethanol, and reduction of the concentrations of total sulfite, sulfite free, anthocyanins, monomeric anthocyanins, polymeric anthocyanins and phenolic compounds was observed. Overall, these reductions were proportional to the concentration of ozone applied and reflected in the characteristics of color and antioxidant capacity of wines, in a way that the effect of ozonation on these properties was higher than expected.

1. INTRODUÇÃO

A origem do vinho remonta há milhares de anos, pelo menos 6000 a.C. Com o passar do tempo, investimentos nas técnicas de cultivo das uvas juntamente com estudos nas áreas de química e microbiologia fizeram com que sua tecnologia de fabricação melhorasse consideravelmente, aumentando a sua produção, qualidade e consumo. O desenvolvimento de variedades de uva adaptáveis a novas regiões, não tradicionais para a produção de vinhos, também contribuiu significativamente para que o setor vitivinícola atingisse os elevados patamares em que se encontra.

No Brasil o consumo de vinhos é de aproximadamente 1,7 litros/hab./ano (OIV, 2013) sendo considerado baixo comparativamente a alguns países do MERCOSUL (Argentina, Chile e Uruguai), e aos países europeus com tradição na produção desta bebida. A indústria do vinho nacional foi sempre pautada na utilização de uvas americanas que, por terem menor custo de cultivo e serem adaptadas ao clima brasileiro, atendem às necessidades locais, representando 80 % da sua produção. Entretanto, a produção de vinhos a partir de variedades viníferas, adaptadas inclusive a regiões não tradicionais, tem aumentado bastante no Brasil e no mundo. Só em 2012 ocorreu um aumento na produção nacional de vinhos de uvas viníferas de 4,60 % e uma redução de 17,48 % na produção de vinhos comuns de uvas americanas (UVIBRA, 2013).

A qualidade é um fator decisivo na escolha de um vinho e depende da harmonia de todos os seus componentes, responsáveis pelo seu aroma, cor, gostos e das sensações tácteis. Vinho de qualidade é aquele que possui bom equilíbrio entre suas características organolépticas e analíticas, é isento de defeitos tecnológicos e possui elevada expressão de sabor, determinada pela variedade, origem da uva e pela competência do viticultor e do enólogo. É uma bebida extremamente complexa em termos de composição, já tendo sido identificada a presença de centenas de compostos, geralmente divididos em fixos, como ácidos orgânicos, açúcares e pigmentos, e voláteis, como aldeídos, ésteres, álcoois superiores, dentre outros.

Procurou-se numa primeira parte deste trabalho caracterizar vinhos representativos dos segmentos de uvas viníferas e americanas produzidos e comercializados no Brasil, com relação à sua composição físico-química, associando-a com sua qualidade e procurando diferenciar estes dois grupos.

Na busca por melhorar a qualidade desta bebida, têm surgido algumas técnicas que promovem sua oxidação, como a micro-oxigenação e micro-oxidação eletroquímica. O objetivo destes tratamentos é promover melhorias na sua cor, sabor e aroma. No entanto, estes processos são relativamente lentos, podendo durar meses.

O ozônio, devido ao seu alto poder oxidativo e sua rapidez de ação, surge como uma alternativa aos processos tradicionais, caracterizando-se inclusive por não deixar resíduos, uma vez que possui a capacidade de se autodecompor em oxigênio molecular (O₂). Alguns estudos já foram realizados a fim de utilizar a ozonização como alternativa de maturação acelerada de vinhos (KIM et al., 1999b).

Dessa forma, a segunda parte deste trabalho visou avaliar o efeito do processo de ozonização nas características químicas e de cor dos vinhos, uma tecnologia relativamente nova e ainda pouco difundida no Brasil.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Produção de vinhos no Brasil

A história da produção do vinho começou a ser escrita por volta de 6500-6000 anos a.C. Gregos e Romanos tiveram papel importante na difusão da cultura dessa bebida nas suas várias colônias, como Itália, França e Espanha. No Brasil, sua história data de 1532, quando as primeiras videiras apontaram, juntamente com o colonizador português Martim Afonso de Souza, na Capitania de São Vicente, atual estado de São Paulo, mas o primeiro vinho brasileiro foi produzido somente em 1551 (ALVES, 2000).

Atualmente, os principais produtores mundiais de vinho são França, Itália, Espanha, e Estados Unidos. Em 2012, esses países produziram, respectivamente 4,44; 4,01; 3,01 e 2,05 bilhões de litros, sendo responsáveis por aproximadamente 53 % da produção mundial. Neste contexto, o Brasil (0,29 bilhões de litros) situou-se na 14^a posição do ranking (OIV, 2013).

Segundo dados da UVIBRA (2013) o Estado do Rio Grande do Sul, maior produtor de vinhos do Brasil, produziu cerca de 262,5 milhões de litros de vinho de mesa em 2012. Deste total, 81 % eram de vinhos comuns de uvas americanas (212,7 milhões de litros) e os 19 % restantes (49,8 milhões de litros) eram de vinhos de uvas viníferas.

Segundo a legislação brasileira, o vinho é definido como “bebida resultante da fermentação alcoólica completa ou parcial da uva fresca, esmagada ou não, ou do mosto simples ou virgem, com um conteúdo de álcool adquirido mínimo de 7 % (v/v) a 20 °C”. Ainda de acordo com a legislação vigente, os vinhos podem ser classificados como vinho de mesa; vinho leve; vinho fino ou vinho de qualidade preferencial; vinho espumante; vinho frisante; vinho gaseificado; vinho licoroso e vinho composto. Os

vinhos designados como de mesa podem ser elaborados exclusivamente com uvas de variedades *Vitis viníferas* (vinho de mesa de viníferas) ou podem ser elaborados exclusivamente com uvas de variedades *Vitis americanas* e/ou híbridas (vinho de mesa de americanas) (BRASIL, 1988).

As variedades de uva que fundaram a viticultura no Brasil foram as *Vitis viníferas*. As variedades americanas chegaram a partir da segunda metade do século XIX e em pouco tempo conquistaram a preferência dos viticultores brasileiros. A variedade Isabel chegou a corresponder a quase 50 % da produção total de uva no país, dando origem a todo tipo de vinhos tintos, brancos, rosados, secos, licorosos e compostos do Brasil. Este cenário tem se modificado com a busca permanente de variedades viníferas ou americanas mais qualificadas, onde se inserem as híbridas franco-americanas do tipo vinífera/riparia e vinífera/rupestris, abandonando-se as labruscas, menos adequadas para vinhos de qualidade. Existem definidas, descritas e observadas mais de 8.000 variedades de *Vitis viníferas* e mais de 50.000 variedades americanas e híbridas (DE SOUSA, 1996).

O termo genérico híbrido é empregado para descrever uvas de cruzamentos de *Vitis vinífera* com parentes não-viníferas. Embora produzindo vinhos de qualidade inferior, estas variedades têm vantagens por serem mais resistentes a doenças, frio e umidade. Algumas destas variedades têm sido introduzidas em outras regiões do mundo e são amplamente produzidas no Brasil.

Em geral, uvas americanas são mais rústicas e mais produtivas, portanto, de custo de produção inferior ao da vinífera, no entanto o seu vinho apresenta gosto “foxado”, que é desdenhado pelos europeus (GIOVANNINI, 1999).

2.2. Composição e estrutura molecular do vinho

Os vinhos são constituídos de água, álcoois, açúcares, ácidos orgânicos, proteínas e seus produtos de constituição, polifenóis, substâncias aromáticas, minerais e vitaminas. Cada grupo é composto por dezenas e centenas de compostos químicos. A tarefa de uni-los harmoniosamente é extremamente complexa (GUERRA, 2013).

A composição dos vinhos de mesa deve estar enquadrada em limites analíticos máximos e mínimos fixados pela legislação vigente (Tabela 1), referente à complementação dos Padrões de Identidade e Qualidade (PIQ's). Os parâmetros físico-químicos dos vinhos permitem avaliar o controle na elaboração, que podem ser relacionados aos principais fatores tecnológicos empregados durante a sua produção.

Além disto, em termos legais, têm o objetivo de enquadrá-los nos PIQ's (BRASIL, 1988). Conhecendo-se a constituição química, comprova-se a qualidade, a estabilidade dos vinhos, bem como a concentração de componentes básicos, que refletem a tecnologia de vinificação, dando, também, condição de traçar o perfil dos vinhos de uma determinada região (OUGH, 1992).

Tabela 1 – Limites analíticos dos parâmetros físico-químicos para o vinho de mesa

Índices	Máximo	Mínimo
Álcool etílico, em graus GL, a 20 °C*	14,0	8,6
Acidez total em meq.L ⁻¹	130,0	55,0
Acidez volátil em meq.L ⁻¹	20,0	-
Sulfatos totais, em sulfato de potássio em g.L ⁻¹	1,0	-
Anidrido sulfuroso total, em g.L ⁻¹	0,35	-
Cloretos totais, em coreto de sódio, em g. L ⁻¹	0,20	-
Álcool metílico em g.L ⁻¹	0,35	-
Cinzas, em g.L ⁻¹ (vinhos comum)		
Tinto	-	1,5
Rosado e Branco	-	1,3
Cinzas, em g.L ⁻¹ (vinhos finos e especiais)		
Tinto	-	1,5
Rosado e Branco	-	1,0
Relação álcool em peso/extrato seco reduzido (vinhos comuns)		
Tinto	4,8	-
Rosado	6,0	-
Branco	6,5	-
Relação álcool em peso/extrato seco reduzido (vinhos finos e especiais)		
Tinto	5,2	-
Rosado	6,5	-
Branco	6,7	-

* Para grau alcoólico os limites máximo e mínimo foram alterados pela Lei n° 10.970, de 12/11/2004.

Fonte: BRASIL, 1988 e BRASIL, 2004.

Apresentando-se como o constituinte majoritário do vinho, 85 % do seu volume total, a água exerce um papel fundamental no estabelecimento das características físicas, químicas e sensoriais desta bebida, governando as características básicas de escoamento e atuando como componente essencial presente em muitas reações químicas durante o processamento, maturação e envelhecimento do vinho (JACKSON, 2008).

O segundo componente majoritário desta bebida é o etanol. Produzido durante a fermentação alcoólica, constitui-se como o álcool mais importante dos vinhos, sendo importante para a estabilidade, envelhecimento e para as suas características sensoriais. Além de inibir a ação de micro-organismos indesejáveis na fermentação, age como um solvente para a extração de pigmentos e taninos durante a vinificação de uvas tintas e é capaz de dissolver compostos voláteis durante a fermentação e

maturação do vinho, evitando a perda destes compostos durante estes processos (JACKSON, 2008). Para muitos consumidores, a graduação alcoólica do produto constitui uma expressão de qualidade e praticamente todas as legislações exigem que esta seja indicada no rótulo (RIBÉREAU-GAYON et al., 2003a).

Os açúcares da uva, glicose e frutose, originam-se da hidrólise enzimática da sacarose. A glicose também origina-se da hidrólise do amido na videira. Na uva madura, sua concentração máxima oscila entre 150,0 e 350,0 g.L⁻¹, variando entre cada variedade (CABANIS, 2000a). Os açúcares redutores presentes no vinho são componentes que não foram transformados em álcool etílico pela ação das leveduras durante a fermentação, esses açúcares são responsáveis pela doçura do vinho que, no caso de vinhos secos, não pode ultrapassar o limite de 5,0 g.L⁻¹ (BRASIL, 2004).

O extrato seco representa a quantidade de substâncias fixas que não volatilizam em determinadas condições físicas (AMERINE e OUGH, 1976). Em geral se relaciona com os compostos que são responsáveis pelo corpo e estruturação da bebida. Seus valores são função direta da relação entre as fases sólida e líquida do mosto (RIZZON et al., 1996). O extrato seco reduzido representa o extrato seco descontado do açúcar residual superior a 1 g.L⁻¹ (MANFROI, 2002).

As cinzas representam elementos minerais presentes no vinho e geralmente correspondem a 10% do extrato seco reduzido, correspondendo à matéria inorgânica que resta depois de se evaporar e incinerar mostos ou vinhos (AMERINE e OUGH, 1976).

O dióxido de enxofre (SO₂) é amplamente utilizado em enologia devido às suas múltiplas funções, podendo se destacar as propriedades antissépticas, responsáveis pela inibição do desenvolvimento de micro-organismos; antioxidante, combinando com o oxigênio dissolvido nos mostos e vinhos, evita as oxidações de ordem química e melhorador gustativo reagindo com o acetaldeído bloqueando-o através de ligação estável e conservando o frescor aromático (PEYNAUD, 1982; RIBÉREAU-GAYON et al. 2003b).

É importante ressaltar que o SO₂ contido no vinho está presente em duas formas: livre e combinado. O SO₂ combinado refere-se aos compostos de adição entre o enxofre e outras substâncias. Nesta forma ele tem pouco efeito inibidor sobre a maioria das leveduras e bactérias, mas na forma livre irá atuar como agente antimicrobiano e antioxidante.

Os compostos fenólicos presentes no vinho podem ser oriundos das próprias uvas, do metabolismo de micro-organismos e até mesmo da madeira dos barris

durante a maturação dos mesmos (JACKSON, 2008). Logo, sua composição e concentração dependem da variedade de uva utilizada na vinificação, do procedimento empregado para a produção do vinho e das reações químicas que ocorrem durante seu envelhecimento (RECAMALES et al., 2006; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006; JACKSON, 2008). Mudanças desses compostos durante o processo de vinificação e envelhecimento envolvem tanto reações enzimáticas quanto químicas. As reações enzimáticas ocorrem em sua maioria nos primeiros estágios do processo, enquanto que as reações químicas continuam ao longo do envelhecimento.

Polifenóis são divididos em dois grandes grupos: flavonóides e não-flavonóides. Os flavonóides mais encontrados em vinhos são catequinas; epicatequina (flavanóis); antocianinas, em vinhos tintos; quercetina; campferol e miricetina. Os compostos não-flavonóides correspondem basicamente aos ácidos fenólicos (ácidos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos) e estilbenos. São primariamente armazenados nos vacúolos celulares da casca e da polpa e são facilmente extraídos por prensagem (BRAVO, 1999; JACKSON, 2008). Estes compostos tem tido atualmente grande importância analítica e composicional (KASSARA e KENNEDY, 2011; SUN et al., 2011), embora os seus efeitos na cor dos vinhos e em algumas características sensoriais, tal como a adstringência por taninos, seja já pesquisada há tempos. As atribuições de biofuncionalidade aos vinhos, devido dentre outros à sua composição em resveratrol, é atualmente bastante trabalhada. A associação dos compostos fenólicos do vinho com ações antioxidantes (SUN et al., 2011) tem inserido esta bebida no rol dos alimentos e bebidas funcionais.

Dentre os compostos fenólicos mais importantes para a coloração dos vinhos temos as antocianinas. As antocianinas são pigmentos naturais solúveis em água que refletem a luz nas regiões vermelha e azul do espectro visível, responsáveis pela coloração de uma gama de flores, frutas e outros produtos derivados, tal como o vinho tinto (BIRSE, 2007). As antocianinas presentes em uvas estão concentradas principalmente na casca, com exceção de poucas variedades cuja polpa também é pigmentada, por isso estão majoritariamente presentes em vinhos tintos visto que o processo de elaboração desses vinhos é realizado com a presença da casca da uva, local onde são encontrados esses pigmentos. Apresentam-se como pigmentos antocianínicos majoritários malvidina-3-glicosídeo, petunidina-3-glicosídeo, cianidina-3-glicosídeo, delphinidina-3-glicosídeo, peonidina-3-glicosídeo (RIZZON et al., 2000, KELEBEK et al., 2006), podendo alcançar até 750 mg/100 gramas de fruta madura (MALACRIDA e MOTTA, 2006).

As interações moleculares das antocianinas com outros compostos afetam a sua estabilidade, contribuindo desta forma para a enorme variedade de cores que estes pigmentos exibem (HEREDIA et al., 1998). Dentre elas, a copigmentação consiste numa interação molecular por ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas entre as antocianinas e outras moléculas (não coradas) que atuam como copigmentos, que incluem os taninos, ácidos fenólicos, alcaloides, aminoácidos e ácidos orgânicos. Este processo resulta em uma intensificação da cor (efeito hiperacrômico) que poderá ser acompanhada por um deslocamento do comprimento de onda máximo para valores superiores (efeito batocrômico), ou seja, do vermelho para o azul (DAVIES et al., 1993; SANTOS, 2011).

Embora seja um fenômeno tipicamente aquoso, a copigmentação determina a intensa cor vermelho-púrpura nos vinhos jovens. Sugere-se que seja o primeiro passo para a subsequente e mais estável ligação covalente, levando à formação de antocianinas poliméricas, que são o principal pigmento presente nos vinhos envelhecidos. Essa evolução das antocianinas monoméricas para as poliméricas significa a perda da intensidade da cor vermelha e uma mudança da tonalidade do vermelho para o vermelho-púrpura, e deste para o vermelho-amarelado (HERMOSÍN-GUTIÉRREZ et al., 2005; SANTOS, 2011).

A acidez é um parâmetro importante para a determinação da qualidade do vinho (RIZZON et al., 1999). As substâncias que conferem características ácidas ao mosto ou ao vinho são ácidos orgânicos. Quando mostos e vinhos são titulados com base forte, o ponto de equivalência é maior que 7,0, usualmente entre 7,8 e 8,3 (BARROS, 1990).

O ácido tartárico é o mais forte dentre os ácidos orgânicos do vinho e, por isso, influi no pH e nas características sensoriais dos vinhos (RIZZON e MIELE, 2001). Este fato motiva o uso da unidade “gramas/litro de ácido tartárico” para exprimir a acidez total de uma amostra de vinho (ZOECKLEIN et al., 1995; DARIAS-MARTÍN, 2003).

O ácido acético é o principal ácido volátil no vinho, portanto, o principal componente da acidez volátil, sendo considerado indesejável no vinho seco em concentrações superiores a 0,4 - 0,5 g.L⁻¹, dependendo do tipo de vinho. No entanto, em vinhos suaves, só se torna indesejável a 1,0 - 1,5 g.L⁻¹ (NURGEL et al., 2004; ZOECKLEIN et al., 1999).

Mais de mil compostos voláteis já foram identificados em amostras de vinho, embora apenas alguns sejam considerados responsáveis pelo seu sabor (BELITZ e GROSCH, 1997). Os compostos voláteis podem ser classificados em três categorias:

primário, secundário e terciário. Primários são compostos provenientes das uvas, enquanto os compostos secundários são formados durante o processo de fermentação e, finalmente, os compostos terciários são formados durante a fase de envelhecimento. Esses compostos responsáveis pelo sabor são geralmente ésteres, álcoois, ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas e outros (MARAIS e POOL, 1980; MARTÍN et al., 1992; HASHIZUME e SAMUTA, 1997).

Os ésteres estão diretamente relacionados com a complexidade aromática dos vinhos, apresentando mais de 160 compostos específicos identificados, sendo o acetato de etila o mais importante destes. Quando presentes em quantidades elevadas no vinho, os ésteres fazem com que este fique com uma característica deteriorada ou acidificada. Em baixas concentrações eles são considerados constituintes favoráveis ao aroma (MORAES et al., 2010).

A maioria dos álcoois superiores encontrados em vinhos ocorrem como subprodutos da fermentação da *Saccharomyces cerevisiae*. Quantitativamente, os álcoois superiores de cadeia linear são os mais significativos, entre eles o 1-propanol, 2-metil-1-propanol (álcool isobutílico) e 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico). Em concentrações até $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ eles geralmente contribuem para a complexidade aromática do vinho, mas em concentrações maiores eles já afetam negativamente as suas características sensoriais (JACKSON, 2008).

Os aldeídos são importantes contribuintes para a qualidade sensorial dos vinhos. A sua presença se relaciona com o grau de aeração a qual foi submetido o vinho (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006). O acetaldeído é um aldeído derivado da reação de oxidação do etanol e é um importante intermediário nas reações químicas que ocorrem em vinho tinto, que resultam em alterações de cor e de aroma (OLIVEIRA et al., 2011).

2.3. Efeitos da oxidação sobre a composição do vinho

A Influência da oxidação nas propriedades organolépticas de vinhos tintos tem sido reconhecida a mais de 140 anos, desde os estudos de Pasteur. A oxidação desempenha papel muito importante no processo de vinificação ora positivamente, quando em doses adequadas, na melhoria das características sensoriais do vinho, ora negativamente, pela oxidação de compostos fenólicos e orgânicos voláteis desejáveis (RIBÉREAU - GAYON et al., 2000).

Os pioneiros dos estudos em oxidação de vinhos afirmam que a técnica resulta em melhoria de cor e sabor. Sendo os compostos fenólicos responsáveis pela cor, a base da melhoria é devido a reações bioquímicas entre os fenóis e o oxigênio (KALLITHRAKA et al., 2009). O acetaldeído, produto da oxidação do etanol, intervém na condensação entre antocianinas e taninos atuando como ponte de união e na formação de novos pigmentos de baixo peso molecular. A existência desses pigmentos leva a um incremento na estabilização da cor por serem mais resistentes às variações de pH, à descoloração de sulfuroso e às oxidações das antocianinas dos vinhos. Devido a esses fenômenos oxidativos, se produz uma diminuição de antocianinas e os taninos que evoluem para formas mais polimerizadas, diminuindo a adstringência da bebida (DURIGAN, 2008).

Monagas et al. (2005) observaram diminuição na concentração de compostos fenólicos totais em vinhos engarrafados, sugerindo que estes compostos participam de numerosas reações químicas, formando estruturas mais complexas que influenciam na cor dos vinhos. Resultados similares foram observados por Recamales et al. (2006) após envelhecimento de vinhos brancos engarrafados por um ano.

Durante o envelhecimento, a oxidação dos compostos fenólicos também pode levar a mudanças nos níveis de atividade antioxidante, como uma consequência das mudanças no seu equilíbrio redox (KALLITHRAKA et al., 2009).

O efeito do oxigênio na degradação das antocianinas foi descoberto por Tressler e Pederson (1936). Esses autores observaram que a mudança da cor roxa para marrom em sucos de uva engarrafados podia ser prevenida simplesmente enchendo-se completamente as garrafas, ou seja, eliminando o oxigênio do seu interior. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2), formado pela oxidação do ácido ascórbico na presença de oxigênio e íons cobre, causa descoloração das antocianinas. Tal fato leva a crer que a degradação das antocianinas nessas condições seja mediada pelo H_2O_2 (MARKAKIS, 1982).

Alguns autores acreditam que o SO_2 reage diretamente com o oxigênio e assim protege os polifenóis e outros constituintes do vinho contra a oxidação (RIBÉREAU - GAYON et al. 2000). No entanto, estudos em vinhos modelo, onde polifenóis são excluídos, têm mostrado que a reação de SO_2 com o oxigênio é extremamente lenta quando comparada com a absorção de oxigênio pelo vinho em si. Consequentemente, conclui-se que a função principal do SO_2 é eliminar o peróxido de hidrogênio produzido pela oxidação de polifenóis (BOULTON et al. 1996).

Do ponto de vista sensorial, a oxidação do vinho provoca um aumento de sabores frutados e diminui o aroma reductor, verde e herbáceo dos vinhos (ORTEGA-HERAS et al., 2008). No entanto, alguns problemas na qualidade química e sensorial do vinho podem surgir com oxidação sem controle. Se a oxidação for excessiva, compostos aromáticos podem ser oxidados, levando ao escurecimento do vinho, e à formação de precipitados (RIBEREAU-GAYON et al., 2000; PARISH et al., 2000; COTTRELL, 2004). A oxidação excessiva também pode resultar em aumento dos níveis de acetaldeído, um composto que, em níveis de limiar sensorial, afeta adversamente o sabor e aroma da bebida (AMERINE e ROESSLER, 1976; PEYNAUD, 1996).

2.4. Ozônio como agente oxidante

O ozônio é um gás instável, diamagnético, alótropo triatômico (O_3) do oxigênio. Sua composição química foi estabelecida em 1872 pelo físico e químico suíço Christian Friedrich Schönbein (BLOCK, 1991). Segundo oxidante mais poderoso conhecido, tem seu potencial de oxidação excedido somente pelo flúor (GREENE et al., 2012).

O emprego do ozônio como sanitizante na indústria alimentícia data do início do século XX (KIM et al, 1999a). Em 1982, a FDA (Food and Drugs Administration) declarou a ozonização de água engarrafada como segura. Em 1997, o ozônio foi reconhecido como sanitizante seguro de alimentos por um painel independente numa reunião de especialistas no assunto (GRAHAM, 1997), o que ampliou o seu potencial de aplicação no tratamento pós-colheita de frutas, hortaliças e grãos. Em 2001, foi declarado seguro como aditivo secundário para uso direto em alimentos, pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos. A organização FDA está estudando a expansão de seu uso como aditivo. É provável que as vantagens do ozônio sobre outros agentes esterilizantes estejam impulsionando o uso deste gás em indústrias de alimentos e em especial nas cantinas de vinho (ANKENEY, 2013).

Dentre as vantagens da aplicação do ozônio devemos destacar sua rápida degradação, o que faz com que não haja permanência de resíduos tóxicos nos produtos; o fato deste ser um gás instável, sendo controlável em casos de acidentes; é decomposto espontaneamente em um produto não tóxico (O_2); não forma componentes persistentes ou prejudiciais ao meio ambiente; não é considerado carcinogênico nem mutagênico (KECHINSKI, 2007).

O ozônio também apresenta desvantagens, em altas concentrações pode promover a degradação oxidativa, alterando o sabor, o odor e a coloração de produtos alimentícios. Outra desvantagem se refere aos custos gerados pela aquisição dos geradores de ozônio, no entanto os resultados obtidos com sua aplicação podem justificar este custo (SILVA et al., 2011; SANTOS e ROZA, 2010).

O ozônio é amplamente utilizado sem restrições em indústrias de alimentos nos Estados Unidos. No Brasil, entretanto, a aplicação do ozônio é limitada (CHIATTONE et al., 2008). Por ser um agente oxidante tão forte, o ozônio é usado como sanitizante e fumigante, pode ser usado em câmaras de armazenagem e durante o transporte para prevenir proliferação de bactérias, mofo e leveduras na superfície dos alimentos, bem como para controlar o desenvolvimento de fungos e o ataque de insetos em silos graneleiros. Pode também eliminar o aroma indesejável produzido pelas bactérias e remover quimicamente o gás etileno, hormônio responsável pela maturação e senescência de frutos climatéricos, o que retarda o processo de amadurecimento, permitindo prolongar a conservação dos produtos e, conseqüentemente, aperfeiçoar a sua logística de distribuição (SANTOS e ROZA, 2010).

Nos processos de ozonização, a oxidação pode ocorrer devido ação do ozônio molecular (O_3), reações do tipo direta, ou ação dos radicais $\cdot OH$ quando ocorre a decomposição do ozônio molecular nesses radicais, reações do tipo indireta. Em meio ácido ($pH < 4$) o mecanismo de reação direta predomina. Se aumentarmos o valor de pH, uma maior quantidade de radicais $\cdot OH$ são formados. Para valores de pH acima de 10, a decomposição do ozônio em radicais $\cdot OH$ é instantânea e o mecanismo de reação indireta predomina. Em pH em torno de 7 podem ocorrer as duas reações, tanto a direta quanto a indireta, devido à presença dos dois agentes oxidantes (GOTTSCHALK et al., 2000).

Na reação direta ocorre o ataque eletrofílico do ozônio molecular aos compostos que contêm ligações do tipo $C=C$, a alguns compostos com grupos funcionais específicos (OH , CH_3 e OCH_3), e outros contendo átomos que apresentam densidade de cargas negativas (N , P , O e S). O ozônio molecular ataca o anel aromático por reações eletrofílicas diretas, ocasionando a abertura do anel e gerando compostos oxidados menores. Na reação indireta, a oxidação pelos radicais $\cdot OH$ é menos seletiva e geralmente mais rápida. Esses radicais oxidam os compostos orgânicos pela adição da hidroxila, abstração de um átomo de hidrogênio ou pela transferência de elétrons (HUANG et al., 1993; VON GUNTEN, 2003).

Em meio aquoso o ozônio apresenta meia-vida que varia de 20 a 30 minutos, portando é relativamente instável (SILVA et al., 2011). Staehelin e Hoigné (1985) descreveram o modelo de maior aceitação para estudar a decomposição de ozônio. Após a formação de radicais livres; estes são o íon radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) e sua forma hydrogenada, o radical hidropéroxido ($\bullet\text{HO}_2$). Uma série de reações subsequentes ocorre, produzindo ultimamente o radical hidroxila $\bullet\text{OH}$. Esse radical é um oxidante não seletivo, o qual reagirá rapidamente com muitos substratos podendo também reagir com o ozônio, resultando na sua decomposição autocatalítica.

Por ser instável e muito reativo, para sua utilização comercial, o ozônio deve ser produzido no local, pois não é possível armazená-lo (CHIATTONI et al., 2008). A produção comercial do ozônio é realizada pelo processo de descarga elétrica. O ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro por um reator refrigerado, onde existe uma descarga por barreira dielétrica produzida ao aplicar uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 1000 V) entre dois eletrodos paralelos (Figura 1). Entre os eletrodos existe um dielétrico (vidro) e um espaço livre por onde flui o oxigênio, é nesse espaço livre que é produzida uma descarga em forma de filamentos e quando os elétrons possuem energia suficiente para dissociar a molécula de oxigênio, ocorre a formação de radicais O^\bullet altamente reativos, que se combinam com moléculas de O_2 , produzindo o ozônio molecular (TAPP e RICE, 2012).

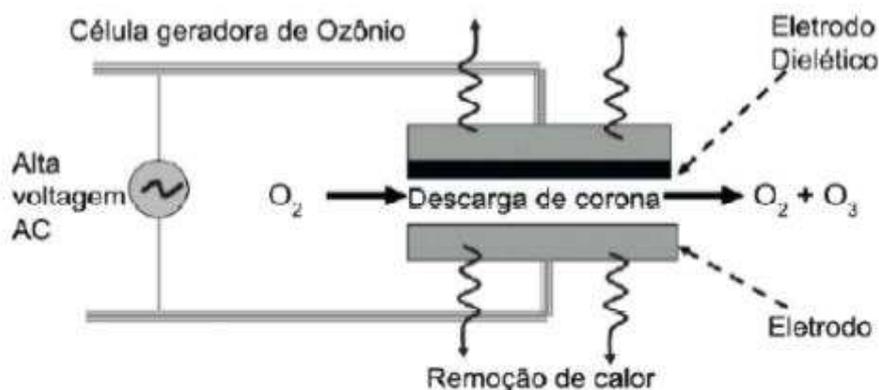


Figura 1. Esquema do sistema de geração de ozônio por descarga elétrica (DEZOTTI, 2008).

Por se tratar de uma tecnologia relativamente nova e ainda pouco difundida no Brasil, são escassas as informações disponíveis sobre a eficácia, benefícios e limites do seu emprego no envelhecimento de bebidas, apesar de se saber que o tratamento

com ozônio acelera o envelhecimento dos vinhos, evita turbidez e refina o seu bouquet, o qual é mantido por um tempo maior (EAGLESAT, 2013).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Caracterização físico-química de vinhos de uvas viníferas e uvas americanas

3.1.1. Obtenção das amostras

Os vinhos foram adquiridos em mercado local, em garrafas de 750 mL, de forma aleatória. Foram coletados seis diferentes vinhos de mesa de uvas viníferas (2 Cabernet Sauvignon, 2 Merlot e 2 Pinot Noir), destes 3, um de cada espécie de uva, foram produzidos pela vinícola Miolo e 3 pela vinícola Aurora. Também foram coletados seis vinhos de uvas americanas (2 Bordô e 4 cortes de Borbô e Isabel), provenientes de diferentes vinícolas. Todos os vinhos foram produzidos no ano de 2012 no estado do Rio Grande do Sul.

3.1.2. Delineamento experimental

Foram analisados seis diferentes vinhos de cada espécie de uva (viníferas e americanas), no delineamento inteiramente casualizado com três repetições, totalizando trinta e seis observações.

Os dados foram submetidos à análise de variância e suas médias comparadas pelo teste de Tukey, adotando-se o nível de 5 % de probabilidade. Utilizou-se o programa *Statistical Analysis System* (SAS) versão 9.2 para efetuar a análise estatística.

3.1.3. Métodos analíticos

As análises foram realizadas em duplicata, sendo elas: teor alcoólico; densidade; sólidos solúveis totais; pH; açúcares redutores; extrato seco; extrato seco reduzido; relação álcool em peso/extrato seco reduzido; cinzas, acidez volátil, fixa e total; sulfito livre, combinado e total; antocianinas monoméricas, polimerizadas e totais; polifenóis totais; contribuição das antocianinas poliméricas à cor; características cromáticas e análise cromatográfica de compostos de voláteis.

3.1.3.1 Teor alcoólico

O teor alcoólico foi determinado pelo método oficial picnométrico (OIV, 2014).

3.1.3.2. Densidade

A densidade relativa, 20/20 °C, foi determinada por um densímetro digital da marca Anton Paar modelo DMA 35, sendo expressa em g.cm^{-3} (OIV, 2014)

3.1.3.3 Sólidos solúveis

O teor de sólidos solúveis totais foi determinado por leitura direta em um refratômetro portátil tipo Brix da marca Ningoo Utech, sendo a leitura expressa em °Brix.

3.1.3.4. Açúcares redutores

O conteúdo de açúcares redutores foi determinado por método espectrofotométrico, utilizando o DNS (ácido 3,5-dinitro salicílico) como agente oxidante, como proposto por Miller (1959). As absorvâncias foram verificadas a 540 nm em espectrofotômetro da marca Thermo Spectronic, modelo Biomate 5.

3.1.3.5. Extrato seco

O extrato seco foi determinado pelo gravimétrico, segundo a metodologia preconizada pela International Organization of Vine and Wine (OIV, 2014).

3.1.3.6. Extrato seco reduzido (ESR)

O extrato seco reduzido (g.L^{-1}) foi determinado pela diferença entre o extrato seco total e o açúcares que excederam 1 g.L^{-1} (OIV, 2014).

3.1.3.7. Relação álcool em peso/extrato seco reduzido

O resultado foi obtido segundo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008), por meio da seguinte relação (Equação 1) :

$$\text{Relação álcool/extrato seco reduzido} = \frac{\text{Teor alcoólico} \times 8}{\text{Extrato seco reduzido}} \quad (\text{Equação 1})$$

3.1.3.8. Cinzas

O teor de cinzas dos vinhos foi determinado após incineração da amostra em mufla, segundo a OIV (2014).

3.1.3.9. pH

Realizou-se a leitura de pH diretamente através de um potenciômetro digital da marca Digimed, modelo DM-20, segundo a metodologia proposta pela OIV (2014).

3.1.3.10. Acidez volátil, fixa e total

Determinou-se a acidez volátil e total das amostras por titulação com NaOH 0,1 N, segundo a metodologia proposta pela OIV (2014).

A acidez fixa foi determinada pela diferença entre a acidez total e a acidez volátil. A acidez fixa e total foram expressas em termos de meq.L⁻¹ de ácido tartárico, enquanto a acidez volátil expressa em meq.L⁻¹ de ácido acético.

3.1.3.11. Sulfito livre, combinado e total

A determinação do sulfito nos vinhos foi feita pelo método Ripper, descrito por Amerine e Ough (1980), que consiste na determinação direta da concentração de sulfito livre em uma amostra através da titulação com iodo, utilizando uma solução de amido como indicador, em meio ácido.

Na determinação do sulfito livre, 25 mL das amostras foram pipetados e transferidos para um Erlenmeyer de 500 mL. Na sequência, adicionou-se 2 mL de H₂SO₄ 1:3 e 2 mL de solução de amido 1 % e procedeu-se a titulação com iodo 0,02 N até a coloração esverdeada.

Para a determinação do sulfito total 20 mL das amostras foram pipetados e transferidos para um Erlenmeyer de 500 mL. Na sequência adicionou-se 25 mL de NaOH 1 N, deixando em repouso por 10 minutos. Foram adicionados 10 mL de H₂SO₄ 1:3 e 5 mL de solução de amido 1 % e procedeu-se a titulação com iodo 0,02 N até a coloração esverdeada.

Determinou-se a concentração de sulfito combinado por meio da diferença entre os valores de sulfito total e sulfito livre. A concentração de sulfito livre, total e combinado do vinho foram expressas em mg.L⁻¹.

3.1.3.12. Antocianinas monoméricas, polimerizadas e totais

O conteúdo de antocianinas monoméricas, polimerizadas e totais foi determinado pela metodologia descrita por Boulton (1996).

O pH das amostras de vinho (cerca de 50 ml de cada amostra) foi ajustado para 3,6 com NaOH 2N ou HCl 2N e em seguida centrifugou-se as amostras (3000 rpm durante 15 minutos).

Alíquotas dessas amostras foram diluídas 1:20 com vinho sintético (solução hidroalcoólica 5 g.L⁻¹ de ácido tartárico, 12 % v/v de etanol e pH 3,6). Realizou-se as medidas em cubeta de 10 mm, usando água como branco, e a absorbância foi lida a 520 nm (Adil). Multiplicou-se a absorbância medida será pelo fator de diluição e correção de peso óptico: Adil = Abs x 4.

Posteriormente, em tubos de ensaios, adicionou-se alíquotas de 4 mL de cada amostra e 320 µl de SO₂ 5 % (v/v). Suas absorbâncias foram medidas imediatamente utilizando uma cubeta de 1 mm e comprimento de onda de 520 nm. A absorbância medida foi multiplicada pelo fator de diluição 2,16: ASO₂.

As diferentes frações de antocianinas são:

-Antocianinas poliméricas: AP = ASO₂

- Antocianinas monoméricas: AM = Adil - ASO₂

- Antocianinas totais: AT = Adil

Para a realização destas análises foi utilizado um espectrofotômetro da marca Thermo Spectronic, modelo Biomate 5.

3.1.3.13. Polifenóis totais

A determinação de formas fenólicas totais foi realizada pelo método de Folin-Ciocalteu (SINGLETON e ROSSI, 1965). As absorvâncias foram verificadas a 760 nm em espectrofotômetro da marca Thermo Spectronic, modelo Biomate 5.

3.1.3.14. Contribuição das antocianinas poliméricas à cor

Os métodos descritos por Wrolstad (1976) foram utilizados para determinar a densidade de cor, a cor decorrente de antocianinas poliméricas e a percentagem de contribuição de taninos para a cor.

Foi utilizada uma amostra controle, onde adicionou-se 0,2 mL de água no tubo de ensaio que continha 3,0 mL do vinho e, e outra amostra onde adicionou-se 0,2 mL $K_2S_2O_5$ a 20 % em um outro tubo de ensaio que também continha 3,0 mL do vinho. O vinho foi diluído de modo que a absorvância em 420 e 520 nm estivesse abaixo de 1,0.

A densidade de cor foi determinada pela soma das absorbâncias da amostra controle no comprimento de onda máximo das antocianinas, geralmente 520 nm, e no comprimento de onde característico da formação de produtos de escurecimento, geralmente 420 nm. A turbidez foi corrigida pela subtração das absorbâncias a 520 nm e 420 nm pelas absorbâncias a 700 nm. No final, o fator de diluição também foi levado em consideração. A Equação utilizada foi a seguinte:

$$\text{Densidade de Cor} = [(A_{520} - A_{700}) + (A_{420} - A_{700})] \times \text{fator de diluição} \quad (\text{Equação 2})$$

Em 1971, Somers mostrou que os pigmentos poliméricos de taninos são resistentes à ação descolorante do sulfito. Logo, a cor decorrente de antocianinas poliméricas foi calculada com a mesma equação utilizada para a densidade de cor. Porém, utilizou-se as amostras contendo a solução de sulfito, Equação 3.

$$\text{Cor decorrente de antocianinas poliméricas} = [(A_{520} - A_{700}) + (A_{420} - A_{700})] \times \text{FD} \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo FD o fator de diluição.

A percentagem de contribuição dos taninos e de antocianinas monoméricas para a cor foi determinada pela Equação 4.

$$\frac{\%}{100} = 1 - \frac{\text{Contribuição das antocianinas poliméricas à cor}}{\text{Densidade de cor}} \quad (\text{Equação 4})$$

Cada amostra teve sua absorvância determinada a 420, 520 e 600 nm em espectrofotômetro da marca Thermo Spectronic, modelo Biomate 5.

3.1.3.15. Características cromáticas

No sistema tridimensional com três coordenadas, conhecido como o espaço CIE L*a*b*. A coordenada L* indica a luminosidade e varia de 0 a 100 (escuro e claro, respectivamente), a coordenada a* indica os tons que variam do verde ao vermelho (-a* e a*, respectivamente) e a coordenada b* indica os tons que variam do azul ao amarelo (-b* e b*, respectivamente). Com os valores de a* e b* podem-se calcular os parâmetros de cromaticidade (C*) e hue (H*) (Equação 5 e Equação 6, respectivamente).

$$C * = \sqrt{(a *^2) + (b *^2)} \quad (\text{Equação 5})$$

$$H * = \arctg\left(\frac{b*}{a*}\right) \quad (\text{Equação 6})$$

A cromaticidade, também chamado de croma ou saturação, expressa a pureza da cor. Cores com baixa saturação são denominadas pálidas enquanto cores com alta saturação são denominadas saturadas. O hue, também chamado de ângulo de tonalidade, é o que caracteriza a qualidade da cor (SANTOS, 2011). Para a realização destas leituras, foi utilizado um colorímetro Color Quest II Spera (Hunter Lab, Reston, VA), que calcula os valores de L*, a* e b* diretamente.

A intensidade e a tonalidade foram determinadas por metodologias descritas por Rizzon (2010).

A intensidade da cor corresponde à quantidade de cor do vinho tendo em conta a contribuição do amarelo, vermelho e azul à coloração total (RIBÉREAU-GAYON, et al., 2006) e foi calculada pela Equação 7.

$$\text{Intensidade da cor} = A_{420} + A_{520} + A_{620} \quad (\text{Equação 7})$$

A tonalidade é indicativa do desenvolvimento da cor para tons laranja e foi obtida a partir da razão entre as absorvâncias medidas aos comprimentos de onda de 420 e 520 nm (RIBÉREAU-GAYON, et al., 2006), representada pela Equação 8.

$$\text{Tonalidade} = \frac{A_{420}}{A_{520}} \quad (\text{Equação 8})$$

Para a realização destas análises foi utilizado um espectrofotômetro da marca Thermo Spectronic, modelo Biomate 5, e para as leituras de absorvância em 420 nm (A_{420}), 520 nm (A_{520}) e 620 nm (A_{620}), utilizou-se cubeta de 1 mm de espessura.

3.1.3.16. Análise cromatográfica de compostos voláteis

A determinação dos compostos voláteis foi realizada através de cromatografia gasosa, segundo a OIV (2014). Os compostos voláteis analisados foram acetato de etila, acetaldeído, metanol, 1-propanol, álcool isobutilico e álcool isoamílico. O padrão interno utilizado foi o 4-metil-2-pentanol (1g.L^{-1}).

Preparou-se soluções padrões de referência dos compostos analisados e do padrão interno. As concentrações dos compostos voláteis foram calculadas de acordo com a Equação 9.

$$C = c \times \frac{h \times I}{H \times i} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

C = Concentração da substância desejada (g.L^{-1})

c = Concentração da substância na solução padrão de referência (g.L^{-1})

h = Área do pico da substância no vinho

H = Área do pico da substância na solução padrão de referência

i = Área do pico do padrão interno no vinho

I = Área do pico do padrão interno na solução padrão de referência

Utilizou-se um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-17A, modelo QP5050, com detector de ionização de chama (FID), equipado com uma coluna capilar Supelco PAG de dimensões 30 m x 0,25 mm de espessura do filme x 0,25 μm de diâmetro interno. O hélio foi utilizado como gás de arraste, o ar sintético como gás de ignição e

manutenção da chama e o gás hidrogênio responsável pela chama do detector. As condições utilizadas foram as seguintes:

- Split = 2.0
- Temperatura inicial = 35 °C;
- Temperatura do injetor = 180 °C;
- Temperatura do detector = 200 °C;
- Vazão do gás de arraste (He) = 1 mL.min⁻¹;
- Vazão do ar sintético = 175 mL.min⁻¹;
- Vazão da chama (H₂) = 20 mL.min⁻¹;

A corrida cromatográfica foi realizada da seguinte maneira: a temperatura inicial foi mantida por 5 minutos e depois aumentada a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ até atingir 120 °C, permanecendo nessa temperatura por 10 minutos. Em seguida foi novamente aumentada a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ até atingir 180 °C, permanecendo nessa temperatura por 10 minutos. Novamente foi aumentada a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ até atingir 200°C.

3.2. Avaliação do processo oxidativo por ozonização

3.2.1. Obtenção das amostras

Os vinhos foram adquiridos em mercado local, em garrafas de 750 mL, de forma aleatória. Foram coletados três diferentes vinhos de mesa, um tinto de uva vinífera (Cabernet Sauvignon), um tinto de uva americana (corte de Borbô e Isabel) e um branco (Chardonnay). Todos os vinhos foram produzidos no ano de 2012 no estado do Rio Grande do Sul.

3.2.2. Delineamento experimental

Foram analisados três tipos de vinhos (um tinto de uva vinífera, um tinto de uva americana e um branco) e três tratamentos de oxidação (sem ozonização, ozonizado a uma concentração de aproximadamente 8 mg.L⁻¹ e ozonizado a uma concentração de aproximadamente 18 mg.L⁻¹) no delineamento inteiramente casualizado com três repetições, totalizando vinte e sete observações.

Os dados foram submetidos a análise de variância e suas médias comparadas pelo teste de Tukey, adotando-se o nível de 5 % de probabilidade. Utilizou-se o

programa *Statistical Analysis System* (SAS) versão 9.2 para efetuar a análise estatística.

3.2.3. Oxidação das amostras

As amostras foram oxidadas pelo ozônio obtido por meio de gerador de ozônio (MODELO O&L3.0 RM), alimentado por um balão de oxigênio a uma vazão de 1 L. min⁻¹. Foram testadas as concentrações de, aproximadamente, 8 e 18 mg de ozônio por litro de oxigênio, aplicadas durante 15 minutos em recipientes que continham 750 mL de vinho.

3.2.4. Métodos analíticos

Na segunda parte deste trabalho, além das análises citadas anteriormente (itens 3.1.3.1. a 3.1.3.16.), também se estudou a capacidade antioxidante dos vinhos por entender que esta característica poderia ser importante para a avaliação do processo oxidativo por ozônio.

3.2.4.1. Capacidade antioxidante

A capacidade antioxidante dos vinhos foi determinada empregando-se a metodologia de captura do radical catiônico ABTS (2,2'-azinobis-3-etil-benzotiazolína-6-ácido sulfônico).

A determinação do radical catiônico ABTS foi realizada segundo a metodologia proposta por Ré et al. (1999). O radical ABTS é formado por uma reação química do composto ABTS com persulfato de potássio em uma relação estequiométrica de 1:0,5. Este radical sofre uma diminuição na sua absorvância quando na presença de espécies antioxidantes, o que permite quantificar a capacidade antioxidante da amostra.

Os resultados foram expressos em valores de TEAC (capacidade antioxidante equivalente ao Trolox), ou seja, μM de Trolox / mL de amostra. Para a realização dessas análises utilizou-se um espectrofotômetro da marca Thermo Spectronic, modelo Biomate 5.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização físico-química de vinhos de uvas viníferas e uvas americanas

4.1.1. Teor alcoólico, sólidos solúveis totais, densidade e açúcares redutores

Na Tabela 2 estão sumarizados os valores médios obtidos para teor alcoólico, sólidos solúveis totais, densidade e açúcares redutores nos ensaios de caracterização físico-química de vinhos de uvas viníferas e uvas americanas.

Tabela 2 – Valores médios de teor alcoólico ($^{\circ}\text{GL} - 20^{\circ}\text{C}$), sólidos solúveis totais ($^{\circ}\text{Brix}$), densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e açúcares redutores ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) dos vinhos de uvas viníferas e americanas.

Tipo de vinho	Teor alcoólico	Sólidos solúveis totais	Densidade	Açúcares redutores
Vinífera A	10,89 \pm 0,31 _d	8,1 \pm 0,1 _b	0,9970 \pm 0,0004 _c	2,93 \pm 0,15 _c
Vinífera B	11,34 \pm 0,20 _b	8,4 \pm 0,1 _a	0,9989 \pm 0,0004 _a	3,21 \pm 0,21 _b
Vinífera C	11,25 \pm 0,31 _c	8,1 \pm 0,0 _b	0,9974 \pm 0,0003 _b	3,55 \pm 0,09 _a
Vinífera D	12,13 \pm 0,17 _a	8,0 \pm 0,2 _c	0,9935 \pm 0,0003 _h	2,15 \pm 0,08 _e
Vinífera E	12,30 \pm 0,22 _a	8,1 \pm 0,1 _b	0,9934 \pm 0,0003 _h	2,33 \pm 0,11 _d
Vinífera F	12,31 \pm 0,11 _a	8,1 \pm 0,0 _b	0,9950 \pm 0,0004 _f	2,09 \pm 0,08 _e
Americana A	9,96 \pm 0,34 _f	7,0 \pm 0,0 _d	0,9951 \pm 0,0003 _f	1,42 \pm 0,04 _g
Americana B	9,23 \pm 0,22 _g	6,2 \pm 0,0 _g	0,9938 \pm 0,0004 _g	1,21 \pm 0,04 _{h i}
Americana C	8,62 \pm 0,12 _i	6,1 \pm 0,1 _h	0,9955 \pm 0,0004 _e	1,19 \pm 0,02 _i
Americana D	9,00 \pm 0,14 _h	6,4 \pm 0,0 _f	0,9962 \pm 0,0004 _d	1,68 \pm 0,14 _f
Americana E	10,30 \pm 0,02 _e	7,0 \pm 0,1 _d	0,9939 \pm 0,0003 _g	1,25 \pm 0,11 _h
Americana F	8,91 \pm 0,29 _g	6,7 \pm 0,1 _e	0,9962 \pm 0,0002 _d	1,27 \pm 0,12 _h

*Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Os vinhos provenientes de uvas viníferas apresentaram valores médios de teor alcoólico entre 10,89 e 12,31 $^{\circ}\text{GL}$, e os vinhos provenientes de uvas americanas entre 8,62 e 10,30 $^{\circ}\text{GL}$. Portanto, todos os vinhos estudados atenderam a legislação brasileira vigente, que estabelece que o teor alcoólico de vinhos de mesa deve estar entre 8,6 e 14 $^{\circ}\text{GL}$ (BRASIL, 1988; BRASIL, 2004).

Os vinhos de uvas viníferas apresentaram teor alcóolico maior que os vinhos provenientes de uvas americanas. Isso pode ser explicado pelo fato do teor alcoólico do vinho ser diretamente proporcional ao teor de açúcares fermentescíveis existentes

na uva que, por sua vez, depende da espécie, da variedade e do grau de maturação da fruta. As variedades da espécie *Vitis vinífera* geralmente produzem 20 %, ou mais, de açúcares na maturação, enquanto que as variedades de outras espécies, como *Vitis labrusca* e *rotundifolia*, produzem uma quantidade menor, requerendo a adição de açúcar exógeno para se obter o conteúdo adequado de álcool na fabricação de vinhos (MAZZOCHI et al., 1994; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006). Esse processo, chamado chaptalização, é menos difundido em vinícolas de viníferas que, por produzirem vinhos com apelos mais tradicionais, procuram evitar esta prática já que pode provocar um desbalanceamento das características sensoriais dos vinhos.

A maior concentração de açúcares nas variedades *Vitis viníferas* também explica as maiores concentrações de sólidos solúveis e de açúcares redutores encontrados nas amostras desses vinhos quando comparadas com as determinadas nas amostras de vinhos de uvas americanas. Todos os vinhos estudados apresentaram concentrações médias de açúcares redutores menores que $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, logo, de acordo com a legislação brasileira, são classificados como vinhos secos (BRASIL, 2004).

A densidade de vinhos é normalmente superior à densidade apresentada pela água, mesmo este contendo componentes como o álcool, que é menos denso. Isto porque, além do teor alcoólico, a presença de sólidos solúveis e não solúveis também influencia na sua densidade final (FRACASSO et al., 2009; MANFROI, 2002; MANFROI et al., 2006). Ao mesmo tempo em que os vinhos de uvas viníferas apresentaram maiores médias de teor alcoólico, que poderia fazer com que suas densidades fossem menores, estes também apresentaram maiores concentrações médias de sólidos solúveis e açúcares redutores, que poderia fazer com que suas densidades fossem maiores, de forma que as densidades dos mesmos não puderam ser agrupadas.

O teor alcoólico, teor de sólidos solúveis totais, densidade e concentração de açúcares redutores dos vinhos produzidos pela vinícola Miolo (vinho A, B e C) apresentaram valores muito próximos, o mesmo foi observado para os vinhos produzidos pela vinícola Aurora (vinhos D, E e F). Tal fato indica uma padronização característica realizada pelas vinícolas.

4.1.2. Extrato seco, extrato seco reduzido, relação álcool em peso/extrato seco reduzido e cinzas

Na Tabela 3 estão sumarizados os valores médios obtidos para extrato seco, extrato seco reduzido, relação álcool em peso/extrato seco reduzido e cinzas nos ensaios de caracterização físico-química de vinhos de uvas viníferas e uvas americanas.

A determinação do extrato seco nos vinhos fornece um dado analítico considerável para a apreciação da sua qualidade, representando, de um modo geral, os componentes responsáveis pelo “corpo do vinho” (RIZZON e GATTO, 1987). Vinhos tintos secos com conteúdo de extrato seco igual ou maior 30 g L⁻¹ são considerados encorpados (ZOECKLEIN et al., 1995), classificação obtida apenas pelos vinhos uvas viníferas representados pelas letras A, B e C neste trabalho.

Tabela 3 – Valores médios de extrato seco (g L⁻¹), extrato seco reduzido - ESR (g L⁻¹), relação entre teor alcoólico em peso e extrato seco reduzido (TA/ESR) e cinzas (g L⁻¹) dos vinhos de uvas viníferas e americanas.

Tipo de vinho	Extrato seco	ESR	TA/ESR	Cinzas
Vinífera A	34,80 ± 1,25 _a	32,87 ± 1,21 _a	2,66 ± 0,11 _d	3,06 ± 0,21 _b
Vinífera B	35,33 ± 1,34 _a	31,18 ± 1,37 _b	2,79 ± 0,07 _d	2,65 ± 0,23 _d
Vinífera C	32,08 ± 1,24 _b	30,25 ± 1,25 _b	3,17 ± 0,13 _b	2,25 ± 0,20 _{e f}
Vinífera D	29,87 ± 0,27 _c	28,36 ± 0,28 _c	3,51 ± 0,03 _a	2,91 ± 0,16 _c
Vinífera E	28,26 ± 1,16 _{c d}	26,94 ± 1,18 _d	3,46 ± 0,09 _a	2,72 ± 0,18 _{c d}
Vinífera F	28,27 ± 1,30 _{c d}	27,16 ± 1,35 _d	3,48 ± 0,09 _a	2,06 ± 0,12 _f
Americana A	26,63 ± 0,78 _{d e}	26,22 ± 1,17 _e	3,06 ± 0,10 _{b c}	2,14 ± 0,15 _{e f}
Americana B	21,37 ± 1,29 _f	21,15 ± 1,28 _f	3,49 ± 0,04 _a	2,02 ± 0,13 _f
Americana C	22,62 ± 0,27 _f	22,42 ± 0,26 _f	2,97 ± 0,08 _c	1,52 ± 0,10 _h
Americana D	26,66 ± 1,19 _{d e}	25,97 ± 1,21 _e	2,77 ± 0,07 _d	3,62 ± 0,31 _a
Americana E	26,07 ± 0,35 _e	25,83 ± 0,34 _e	3,21 ± 0,05 _b	1,80 ± 0,09 _g
Americana F	27,01 ± 1,36 _d	26,83 ± 1,25 _d	2,64 ± 0,05 _d	2,28 ± 0,15 _e

*Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

No geral, as concentrações médias de extrato seco foram mais elevadas para os vinhos de uvas viníferas, indicando maior estrutura dos vinhos destas variedades em relação aos vinhos das variedades americanas. Isso ocorre devido à maior solubilização das substâncias sólidas das uvas na etapa de maceração a qual, para a

produção de vinhos de uvas viníferas, é mais prolongada quando comparada à produção de vinhos de americanas, e também a uma quantidade maior de açúcar residual naqueles vinhos (RIZZON e MIELE, 1996).

O extrato seco reduzido apresentou maiores valores médios nos vinhos estudados provenientes de uvas viníferas, seguindo a mesma tendência que o extrato seco. Segundo Rizzon e Bressan (1982) a quantidade de extrato seco reduzido de um vinho é geralmente influenciada pela variedade, pelo estado de maturação da uva, pelo procedimento utilizado na vinificação e pela idade do vinho.

Todos os vinhos estudados apresentaram valores médios da relação álcool em peso/extrato seco reduzido abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira, que é de 5,2 para vinhos tintos finos e 4,8 para vinhos tintos comuns (BRASIL, 1988). A adição de açúcar no mosto, prática comum na produção de vinhos de uvas americanas para a correção do grau alcoólico, quando feita de forma demasiada pode elevar a relação álcool em peso/extrato seco reduzido, o que explicaria os altos valores desse parâmetro nos vinhos de uvas americanas estudados (RIZZON e BRESSAN, 1982; SCOPEL, 2005).

A legislação brasileira estabelece teor mínimo de cinzas de $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (BRASIL, 1998), dessa forma, todos os vinhos estudados apresentaram conteúdo médio de cinzas acima do mínimo preconizado. Estudos realizados por Fracasso et al (2009) demonstraram que vinhos de coloração mais clara apresentam menor teor de cinzas em relação a vinhos de coloração mais escura, embora não apresente uma explicação para a causa. Porém tal fato não foi observado nesse trabalho.

4.1.3. Acidez total, volátil, fixa e pH

Na Tabela 4 estão sumarizados os valores médios obtidos para acidez total, volátil, fixa e pH nos ensaios de caracterização físico-química de vinhos de uvas viníferas e uvas americanas.

Tabela 4 – Valores médios de acidez total (meq·L⁻¹ de ácido tartárico), acidez volátil (meq·L⁻¹ de ácido acético), acidez fixa (meq·L⁻¹ de ácido tartárico), e pH dos vinhos de uvas viníferas e americanas.

Tipo de vinho	Acidez total	Acidez volátil	Acidez fixa	pH
Vinífera A	61,02 ± 3,25 _e	3,50 ± 0,12 _{d e}	57,52 ± 3,41 _e	3,71 ± 0,06 _{b c}
Vinífera B	56,76 ± 2,34 _f	4,86 ± 0,29 _b	51,90 ± 2,67 _f	3,71 ± 0,03 _{b c}
Vinífera C	60,66 ± 2,24 _e	4,50 ± 0,27 _b	56,17 ± 2,59 _e	3,66 ± 0,05 _c
Vinífera D	61,37 ± 2,27 _e	4,55 ± 0,24 _b	56,83 ± 2,38 _e	3,77 ± 0,03 _{b c}
Vinífera E	60,31 ± 1,16 _e	4,71 ± 0,19 _b	55,60 ± 1,74 _e	3,78 ± 0,04 _b
Vinífera F	59,60 ± 1,30 _e	3,80 ± 0,31 _c	55,80 ± 1,56 _e	3,96 ± 0,09 _a
Americana A	89,76 ± 4,18 _{a b}	3,01 ± 0,20 _f	86,74 ± 4,66 _b	3,31 ± 0,05 _e
Americana B	89,40 ± 4,29 _b	4,48 ± 0,27 _b	84,92 ± 4,69 _{b c}	3,24 ± 0,04 _e
Americana C	85,85 ± 3,19 _c	5,04 ± 0,43 _a	82,29 ± 3,76 _c	3,26 ± 0,04 _e
Americana D	76,99 ± 4,27 _d	3,56 ± 0,22 _{c d}	73,43 ± 4,21 _d	3,48 ± 0,05 _d
Americana E	89,40 ± 4,35 _b	3,30 ± 0,37 _e	86,10 ± 4,88 _b	3,25 ± 0,03 _e
Americana F	92,24 ± 5,36 _a	2,76 ± 0,21 _f	89,47 ± 5,92 _a	3,22 ± 0,07 _e

*Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Todos os vinhos analisados se enquadram na legislação vigente em relação à acidez total, que prevê um mínimo de 55 meq·L⁻¹ e um máximo de 130 meq·L⁻¹ (BRASIL, 2004). No entanto, os vinhos de uvas americanas apresentaram os maiores valores médios de acidez total entre os vinhos analisados. De acordo com Cabanis (2000a) quando um vinho contém alta acidez apresenta uma agressividade intensa, e se o vinho possuir uma acidez insuficiente torna-se frágil, falta brilho, aromas olfativos, pouca intensidade gustativa e cor pálida. Em 1994, Miele et al, (1994) citaram que a tendência dos vinhos finos brasileiros era apresentar uma acidez total relativamente elevada, de 80 a 90 meq·L⁻¹. Já em 2000, Miele et al. afirmaram que a diminuição da acidez nos vinhos era uma indicação marcante da mudança de filosofia que está ocorrendo no setor vitivinícola, desse modo os vinhos tornaram-se mais macios.

Todos os vinhos analisados atenderam à legislação brasileira quanto aos valores médios de acidez volátil, apresentando-se abaixo de 20 meq·L⁻¹ (BRASIL, 2004). Os baixos valores encontrados são indicativos de que o grau de sanidades das uvas foi adequado, bem como que condições favoráveis transcorreram durante a fermentação alcoólica (RIZZON e MIELE, 2003).

A acidez fixa seguiu a mesma tendência que a acidez total, apresentando-se maior nos vinhos de uvas americanas. A diferença observada entre os vinhos também

pode ser pressuposta pela utilização de diferentes espécies de uvas para a elaboração da bebida (JACKSON, 2000). Como os vinhos avaliados não foram elaborados com o mesmo tipo de variedade, a formação dos ácidos característicos da acidez fixa, como o ácido tartárico, málico, succínico, entre outros, foi diferenciada (CASTILHOS e DEL BIANCHI, 2011). Como o ácido tartárico é o principal ácido presente nas uvas, e este se caracteriza por ser um ácido orgânico relativamente forte, interfere diretamente no pH do vinho (BURIN, 2010). Dessa forma os vinhos que apresentaram maiores valores médios de acidez total (vinhos de uvas americanas) foram também os que apresentaram menores valores médios de pH. O pH influencia sua cor, sabor e proporção entre SO₂ livre e combinado.

4.1.4. Sulfito total, livre e combinado

Na Tabela 5 estão sumarizados os valores médios obtidos para sulfito total, livre e combinado nos ensaios de caracterização físico-química de vinhos de uvas viníferas e uvas americanas.

Nenhuma das amostras analisadas apresentou teor médio de sulfitos totais superior a 350 mg·L⁻¹, que é o valor máximo permitido pela legislação vigente (BRASIL, 2004), encontrando-se inclusive concentrações bem abaixo deste limite (35,73 mg·L⁻¹ a 100,20 mg·L⁻¹).

O sulfito combinado refere-se aos compostos de adição entre o enxofre e outras substâncias como aldeídos, antocianinas, proteínas e açúcares. Assim, na elaboração de um vinho o teor de açúcares deve ser considerado no momento da adição de sulfito, pois este interfere na diminuição do SO₂ livre, que representa a fração ativa na bebida. Vinhos com maiores teores de açúcares devem passar por um processo de sulfitagem mais forte (AZEVEDO et al., 2007). Tal fato foi observado nos vinhos estudados neste trabalho. Com exceção ao vinho de uvas americanas representado pela letra C, os vinhos de uvas viníferas que apresentaram maiores teores de açúcares redutores foram os que apresentaram maiores valores de sulfito total e combinado.

Tabela 5 – Valores médios de sulfito total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), sulfito livre ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e sulfito combinado ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) dos vinhos de uvas viníferas e americanas.

Tipo de vinho	Sulfito total	Sulfito livre	Sulfito combinado
Vinífera A	100,20 \pm 6,75 _a	35,41 \pm 3,75 _e	64,79 \pm 6,03 _a
Vinífera B	92,60 \pm 6,63 _c	45,23 \pm 4,08 _b	47,37 \pm 5,36 _c
Vinífera C	97,07 \pm 7,56 _b	37,55 \pm 4,49 _d	59,52 \pm 6,53 _b
Vinífera D	70,27 \pm 6,01 _d	46,21 \pm 5,46 _a	24,06 \pm 4,45 _f
Vinífera E	67,20 \pm 5,21 _e	41,81 \pm 5,06 _c	25,39 \pm 4,05 _e
Vinífera F	60,80 \pm 6,53 _g	36,29 \pm 5,87 _{d e}	23,99 \pm 2,98 _f
Americana A	35,73 \pm 4,28 _k	25,80 \pm 3,07 _h	9,93 \pm 3,09 _k
Americana B	48,63 \pm 4,95 _i	25,17 \pm 3,16 _h	23,46 \pm 3,43 _g
Americana C	63,33 \pm 6,58 _f	29,23 \pm 3,45 _f	34,10 \pm 4,32 _d
Americana D	52,97 \pm 6,83 _h	37,55 \pm 4,23 _d	15,42 \pm 3,17 _i
Americana E	38,40 \pm 5,94 _j	23,57 \pm 3,02 _i	14,83 \pm 3,45 _j
Americana F	47,07 \pm 5,84 _i	27,18 \pm 3,34 _g	19,89 \pm 2,69 _h

*Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

É importante ressaltar que, além do teor de açúcar, as doses de sulfito a empregar também variam de acordo com o grau de maturação da uva, a sanidade, a temperatura e, sobretudo, o pH. Quanto mais baixo for o pH de um vinho, menor a quantidade de SO_2 total necessária e mais eficaz é o SO_2 livre (MANFROI et al., 2006). Neste trabalho, os vinhos com menores valores médios de pH foram os vinhos que apresentaram menores concentrações médias de sulfito total e combinado.

Segundo Rizzon et al. (2000), o sulfito livre deve estar presente em concentrações de 20-30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em vinhos. Dentre os vinhos estudados, todos aqueles provenientes de uvas viníferas apresentaram valores médios elevados, acima de 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Já entre os vinhos de uvas americanas apenas o representado pela letra D apresentou concentração média acima da indicada.

O emprego do dióxido de enxofre deve ser muito bem controlado, pois, se a dose adicionada ao vinho é demasiadamente alta, este adquire um aroma picante e um gosto final desagradável; e se a quantidade adicionada é demasiadamente baixa, o vinho seco não está protegido das oxidações (PEYNAUD, 1982). Sendo assim, é de grande importância o correto e eficaz controle da quantidade de dióxido de enxofre presente no vinho ou mosto tendo em vista conservar a qualidade do produto e permanecer dentro dos limites estabelecidos pela legislação.

Os valores médios de sulfito total, sulfito livre e sulfito combinado dos vinhos produzidos pela vinícola Miolo (vinho A, B e C) apresentaram valores muito próximos, o mesmo foi observado para os vinhos produzidos pela vinícola Aurora (vinhos D, E e F). Indicando uma padronização na adição de sulfito pelas vinícolas.

4.1.5. Antocianinas totais, monoméricas, poliméricas e polifenóis totais

Os valores médios de antocianinas totais, monoméricas, poliméricas e polifenóis totais obtidos nos ensaios de caracterização dos vinhos de uvas viníferas e americanas estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores médios de antocianinas totais ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), antocianinas monoméricas ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), antocianinas poliméricas ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), e polifenóis totais ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ equivalentes de ácido gálico) dos vinhos de uvas viníferas e americanas.

Tipo de vinho	Antocianinas totais	Antocianinas monoméricas	Antocianinas poliméricas	Polifenóis totais
Vinífera A	1609 ± 84 _c	1220 ± 72 _d	389 ± 39 _{b,c}	3017 ± 62 _a
Vinífera B	1571 ± 71 _c	1193 ± 74 _d	378 ± 45 _{b,c}	2585 ± 53 _c
Vinífera C	973 ± 68 _d	738 ± 57 _e	235 ± 32 _{d,e}	1810 ± 77 _j
Vinífera D	2265 ± 103 _b	1586 ± 83 _b	679 ± 49 _a	2630 ± 64 _c
Vinífera E	2229 ± 99 _b	1555 ± 78 _b	674 ± 51 _a	2737 ± 72 _b
Vinífera F	920 ± 89 _d	544 ± 49 _f	376 ± 45 _{b,c}	1883 ± 49 _{h,i}
Americana A	2748 ± 108 _a	2235 ± 92 _a	397 ± 53 _b	2452 ± 58 _d
Americana B	707 ± 63 _e	382 ± 41 _g	325 ± 44 _d	1850 ± 36 _i
Americana C	985 ± 75 _d	629 ± 47 _f	356 ± 46 _{c,d}	1978 ± 41 _g
Americana D	1676 ± 69 _c	1382 ± 65 _c	294 ± 39 _d	1931 ± 75 _{g,h}
Americana E	2704 ± 97 _a	2298 ± 86 _a	406 ± 42 _b	2122 ± 78 _f
Americana F	2672 ± 105 _a	2256 ± 93 _a	416 ± 40 _b	2345 ± 53 _e

*Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

As concentrações desses compostos variaram muito entre as amostras analisadas. De acordo Abe et al. (2007) que avaliou os compostos fenólicos e capacidade antioxidante de amostras de uvas das variedades *Vitis labrusca* e *Vitis vinifera* presume-se que o teor de compostos fenólicos nas amostras avaliadas não

depende necessariamente da espécie, sendo mais variável de acordo com a variedades.

Dentre as amostras provenientes de uvas viníferas, os vinhos Cabernet Sauvignon (Vinífera A e D) apresentaram valores médios de antocianinas totais de 1609 e 2265 mg·L⁻¹, respectivamente, teores muito acima do encontrado por Rizzon et al. (2002) que foi de 393 mg·L⁻¹. Os vinhos de uva Merlot (Vinífera B e E) apresentaram valores médios de antocianinas totais de 1571 e 2229 mg·L⁻¹, respectivamente, valores também muito acima do determinado por Rizzon e Miele (2003) que foi de 273 mg·L⁻¹. Já as amostras de vinhos Pinot Noir (Vinífera C e F) apresentaram valores médios de antocianinas totais de 973 e 920 mg·L⁻¹, respectivamente, valores também muito acima do obtido por Mazza et al. (1999) que foi de 340 mg·L⁻¹, e Bressan (1988) de 764 mg·L⁻¹.

As amostras de uvas americanas foram compostas de dois vinhos Bordô (Americanas E e F) e quatro vinhos de corte, que se caracterizam pelas misturas de diferentes uvas Bordô e Isabel (Americanas A, B, C e D). Os vinhos Bordô apresentam cor intensa, que indica alto teor de antocianinas e conseqüentemente polifenóis totais, e são mais encorpados. Já os vinhos Isabel apresentam cor rosada pouco intensa e não são muito encorpados, sendo recomendado para cortes com vinhos de uvas Bordô a fim de alcançar um equilíbrio de cor e corpo (RIZZON et al., 1994; RIZZON et al., 2000).

4.1.6. Contribuição das antocianinas poliméricas à cor

Os valores de densidade de cor, cor decorrente à antocianinas poliméricas e porcentagem de contribuição de taninos e de antocianinas monoméricas para a cor estão representados na Tabela 7. Segundo Ribéreau-Gayon et al. (1982) em vinhos há uma nítida proporcionalidade entre a densidade de cor e teor de polifenóis totais. Como dito anteriormente, os teores de polifenóis totais dependem, dentre outros fatores, da variedade da uva. Portanto podemos associar a diferença de densidade de cor dos vinhos analisados à diferença de variedades de uvas das quais os vinhos foram produzidos.

Tabela 7 – Valores médios de densidade de cor, cor decorrente das antocianinas poliméricas e porcentagem de contribuição dos taninos e de antocianinas monoméricas à cor dos vinhos de uvas viníferas e americanas.

Tipo de vinho	Densidade de cor	Cor decorrente das antocianinas poliméricas	% de contribuição de taninos e antocianinas monoméricas
Vinífera A	4,71 ± 0,13 _e	2,92 ± 0,08 _{d e f}	37,4 ± 3,3 _b
Vinífera B	4,79 ± 0,12 _e	2,76 ± 0,08 _f	42,0 ± 2,5 _c
Vinífera C	3,25 ± 0,09 _h	1,65 ± 0,05 _h	49,3 ± 1,9 _f
Vinífera D	8,38 ± 0,17 _a	4,51 ± 0,09 _b	47,8 ± 1,8 _e
Vinífera E	8,55 ± 0,21 _a	4,82 ± 0,09 _a	43,6 ± 2,0 _d
Vinífera F	4,43 ± 0,12 _f	2,96 ± 0,06 _{e f}	32,9 ± 2,7 _a
Americana A	6,17 ± 0,19 _c	3,62 ± 0,08 _c	40,6 ± 2,4 _c
Americana B	4,16 ± 0,17 _g	2,84 ± 0,05 _{e f}	31,4 ± 2,1 _a
Americana C	5,15 ± 0,20 _d	3,11 ± 0,06 _d	39,5 ± 1,0 _b
Americana D	4,76 ± 0,18 _e	2,33 ± 0,04 _g	51,3 ± 0,4 _g
Americana E	7,93 ± 0,22 _b	2,81 ± 0,04 _{e f}	64,5 ± 0,9 _h
Americana F	8,71 ± 0,20 _a	3,02 ± 0,07 _{e d}	65,3 ± 0,3 _h

*Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

A cor decorrente às antocianinas poliméricas corresponde à contribuição de antocianinas poliméricas e dos pigmentos marrons provenientes de reações de oxidação (WROLSTAD, 1976). Logo, as diferenças deste parâmetro nos vinhos estudados provavelmente está relacionada aos diferentes teores de antocianinas poliméricas determinadas nos mesmos. Da mesma forma, a diferença entre a porcentagem de contribuição dos taninos e de antocianinas monoméricas à cor, que é um indicativo do quanto esses compostos contribuem para a coloração do vinho, está relacionada aos diferentes teores desses de antocianinas monoméricas e taninos nas amostras.

4.1.7. Características cromáticas dos vinhos

A cor dos vinhos sofre influência de muitos parâmetros, tais como as técnicas de vinificação, as numerosas reações que ocorrem a partir do início do processamento da uva, pH, atividade enzimática, presença de dióxido de enxofre, concentração de oxigênio e temperatura do meio (GLORIES, 1984; DALLAS et al., 1996; AUW et al.,

1996). Além disso, ela está intimamente relacionada com os compostos fenólicos presentes, principalmente as antocianinas. Logo, a grande diversidade entre as variedades de uvas resulta em vinhos com diferentes colorações (ABE et al., 2007; GÓMEZ-PLAZA et al., 2000).

Tabela 8 – Valores médios das análises de cor no sistema tridimensional com três coordenadas, conhecido como o espaço CIE L*a*b* dos vinhos de uvas viníferas e americanas.

Tipo de vinho	L*	a*	b*
Vinífera A	25,92 ± 0,15 _e	5,31 ± 0,21 _g	0,98 ± 0,02 _f
Vinífera B	26,01 ± 0,13 _{e,d}	6,09 ± 0,23 _f	1,27 ± 0,09 _e
Vinífera C	27,15 ± 0,16 _a	11,64 ± 0,13 _a	3,26 ± 0,06 _a
Vinífera D	25,24 ± 0,06 _f	1,86 ± 0,08 _{i,j}	0,02 ± 0,01 _{g,h}
Vinífera E	25,20 ± 0,23 _f	2,05 ± 0,12 _h	0,07 ± 0,01 _g
Vinífera F	26,45 ± 0,20 _b	8,14 ± 0,14 _c	1,91 ± 0,08 _c
Americana A	25,30 ± 0,10 _f	1,72 ± 0,18 _j	-0,14 ± 0,02 _j
Americana B	27,25 ± 0,16 _a	11,17 ± 0,12 _b	3,10 ± 0,10 _b
Americana C	26,24 ± 0,13 _c	7,22 ± 0,06 _d	1,48 ± 0,04 _d
Americana D	26,08 ± 0,14 _{c,d}	6,54 ± 0,07 _e	1,28 ± 0,05 _e
Americana E	25,26 ± 0,12 _f	1,89 ± 0,04 _{i,h}	-0,05 ± 0,01 _{h,i}
Americana F	25,31 ± 0,10 _f	1,85 ± 0,05 _{i,j}	-0,07 ± 0,00 _j

*Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Por ser um produto escuro, o vinho tinto possui baixos valores de luminosidade (L*). Neste trabalho os valores variaram, em média, de 25,22 a 27,25 dentre os vinhos estudados (Tabela 8).

Os menores valores de a*, que estão relacionados com uma menor coloração vermelha, e os menores valores de b*, que indica uma maior coloração azul, foram observados nos vinhos de uvas Bordô (Americanas E e F) e no corte de uva Bordô com Isabel designado por Americana A. Esses valores estão de acordo com a descrição de Tecchio et al. (2007) que caracterizam o cultivar Bordô como uma uva de matriz violeta.

Os valores médios de cromaticidade, ângulo de tonalidade (hue), intensidade de cor e tonalidade obtidos nos ensaios de caracterização dos vinhos de uvas viníferas e americanas estão descritos na Tabela 9.

Valores baixos de cromaticidade estão relacionados com misturas de cores. Dos vinhos analisados, os designados por vinífera D e E e Americana A, E e F, se apresentaram mais pálidos que os demais.

Tabela 9 – Valores médios de cromaticidade (C*), hue (H*), intensidade da cor e tonalidade dos vinhos de uvas viníferas e americanas.

Tipo de vinho	C*	H*	Intensidade da cor	Tonalidade
Vinífera A	5,40 ± 0,41 _e	10,45 ± 1,18 _c	0,737 ± 0,052 _e	0,830 ± 0,058 _d
Vinífera B	6,22 ± 0,38 _{d e}	11,78 ± 0,96 _c	0,695 ± 0,037 _f	0,840 ± 0,021 _d
Vinífera C	12,08 ± 1,25 _a	15,64 ± 0,48 _a	0,435 ± 0,011 _h	0,897 ± 0,026 _c
Vinífera D	1,86 ± 0,12 _f	0,62 ± 0,03 _e	1,188 ± 0,089 _d	0,770 ± 0,013 _e
Vinífera E	2,05 ± 0,07 _f	1,95 ± 0,22 _d	1,206 ± 0,045 _d	0,786 ± 0,018 _e
Vinífera F	8,36 ± 1,12 _b	13,20 ± 1,43 _b	0,582 ± 0,031 _g	0,947 ± 0,039 _b
Americana A	1,72 ± 0,15 _f	- 4,65 ± 1,02 _g	1,584 ± 0,017 _b	0,474 ± 0,002 _g
Americana B	11,59 ± 0,75 _a	15,51 ± 0,78 _a	0,578 ± 0,063 _g	1,087 ± 0,056 _a
Americana C	7,37 ± 0,37 _c	11,58 ± 0,62 _c	0,755 ± 0,095 _e	0,879 ± 0,045 _c
Americana D	6,66 ± 0,85 _{c d}	11,07 ± 0,43 _c	0,749 ± 0,017 _e	0,822 ± 0,022 _d
Americana E	1,89 ± 0,26 _f	-1,51 ± 0,29 _f	1,491 ± 0,049 _c	0,498 ± 0,039 _f
Americana F	1,85 ± 0,19 _f	-2,16 ± 0,21 _f	1,638 ± 0,036 _a	0,455 ± 0,023 _g

*Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

A tonalidade da cor, significativamente ($P < 0,05$) mais baixa nos vinhos elaborados com a uva Bordô e com o corte de Bordô com Isabel designado como Americana A, indica uma tendência de cor mais escura, puxando para a cor violeta. Assim como o vinho com maior tonalidade (Americana B) tende mais para o amarelo.

Os maiores valores médios de intensidade de cor foram encontrados nos vinhos de uva Bordô e no corte de Bordô com Isabel representado como Americana A. Devemos lembrar que a cultivar Bordô apresenta elevada intensidade de cor, e que por esta ser uma de suas características principais, seu vinho é utilizado em corte com outros vinhos, agregando cor aos mesmos (TECCHIO, 2007). Segundo trabalhos realizados por Cliff et al. (2007), a maior concentração de antocianinas pode ter contribuído para que estes vinhos apresentassem maiores valores de intensidade de cor e menores valores de tonalidade de cor .

4.1.8. Análise cromatográfica de compostos voláteis

As leveduras utilizadas na produção industrial de vinhos possuem a capacidade de sintetizar variadas concentrações de compostos voláteis em função de diferentes fatores, principalmente a variedade e os nutrientes do mosto que servirão de substrato para o metabolismo desses micro-organismos (USSEGLIO-TOMASSET, 1988).

Os valores médios de 1-propanol, álcool isoamílico, álcool isobutílico, metanol, acetaldeído e acetato de etila obtidos nos ensaios de caracterização dos vinhos de uvas viníferas e americanas estão descritos na Tabela 10 e 11.

Tabela 10 – Valores médios das concentrações de 1-propanol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), álcool isoamílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e álcool isobutílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) dos vinhos de uvas viníferas e americanas.

Tipo de vinho	1-Propanol	Álcool isoamílico	Álcool isobutílico
Vinífera A	16,79 \pm 1,87 _{c,d}	120,67 \pm 16,51 _{d,e}	28,63 \pm 4,47 _{c,d,e}
Vinífera B	14,80 \pm 1,65 _e	110,80 \pm 6,77 _e	25,42 \pm 1,19 _{e,f}
Vinífera C	20,69 \pm 2,21 _b	160,63 \pm 11,53 _b	23,94 \pm 4,80 _f
Vinífera D	16,69 \pm 2,67 _{c,d}	202,46 \pm 19,22 _a	36,16 \pm 4,21 _{a,b}
Vinífera E	15,19 \pm 1,01 _{d,e}	194,46 \pm 15,28 _a	35,58 \pm 4,47 _b
Vinífera F	31,03 \pm 0,63 _a	138,40 \pm 15,18 _c	35,44 \pm 1,16 _b
Americana A	14,80 \pm 0,96 _e	118,96 \pm 8,51 _{d,e}	31,22 \pm 3,35 _c
Americana B	15,44 \pm 0,57 _{d,e}	116,56 \pm 5,20 _{d,e}	39,61 \pm 1,14 _a
Americana C	10,61 \pm 1,36 _f	81,56 \pm 4,19 _f	28,38 \pm 2,59 _{c,d,e}
Americana D	14,54 \pm 0,31 _e	84,84 \pm 13,56 _f	31,73 \pm 0,68 _c
Americana E	16,21 \pm 0,83 _{c,d,e}	127,83 \pm 4,47 _{d,c}	30,45 \pm 1,39 _{c,d}
Americana F	21,60 \pm 2,02 _b	107,89 \pm 5,27 _e	27,61 \pm 1,53 _{d,e}

*Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

As concentrações de 1-propanol nos vinhos estudados variaram, em média, de 10,61 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 31,03 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A presença desse álcool está associada ao odor de álcool e de frutas, e sua concentração depende do estado sanitário da uva, uma vez que ele origina-se de contaminações bacterianas (DIRNINGER et al., 1990; DELFINI et al., 1999). De acordo com Cabanis e Cabanis (2000b) a concentração desse álcool superior para vinhos tintos, normalmente, fica abaixo de 68,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

As concentrações de álcool isoamílico variaram, em média, de 81,56 mg·L⁻¹ a 202,46 mg·L⁻¹, sendo que a concentração máxima encontrada em vinhos tintos fica em torno de 490 mg·L⁻¹ (CABANIS e CABANIS, 2000b). Esse álcool superior oferece ao vinho uma característica picante, muitas vezes indesejada (DELFINI et al. 1999). Segundo Cabanis e Cabanis (2000b), a concentração de álcool isobutílico em vinho tintos situa-se entre 9,0 mg·L⁻¹ e 148,0 mg·L⁻¹. Neste trabalho as concentrações desse composto variaram, em média, de 23,94 mg·L⁻¹ a 39,61 mg·L⁻¹.

Tabela 11 – Valores médios das concentrações de metanol (mg·L⁻¹), acetaldeído (mg·L⁻¹) e acetato de etila (mg·L⁻¹), dos vinhos de uvas viníferas e americanas.

Tipo de vinho	Metanol	Acetaldeído	Acetato de etila
Vinífera A	225,62 ± 22,29 _d	70,17 ± 21,14 _a	31,80 ± 1,33 _{f,g}
Vinífera B	193,91 ± 8,31 _e	46,22 ± 11,54 _b	28,10 ± 0,83 _h
Vinífera C	142,10 ± 16,64 _f	42,19 ± 13,37 _b	30,49 ± 3,02 _g
Vinífera D	190,67 ± 19,02 _e	34,00 ± 8,09 _{b,c,d}	56,08 ± 5,45 _b
Vinífera E	201,26 ± 12,07 _e	30,41 ± 5,02 _{b,c,d,e}	46,53 ± 4,60 _d
Vinífera F	103,26 ± 11,05 _g	19,99 ± 2,21 _{d,e,f}	50,92 ± 6,71 _c
Americana A	283,11 ± 24,72 _{a,b}	11,24 ± 2,93 _f	46,96 ± 5,62 _d
Americana B	294,60 ± 14,31 _a	38,91 ± 4,71 _b	60,16 ± 3,40 _a
Americana C	253,13 ± 20,85 _c	29,47 ± 5,52 _{b,c,d,e}	37,21 ± 7,10 _e
Americana D	282,14 ± 13,28 _{a,b}	22,16 ± 4,37 _{c,d,e,f}	50,17 ± 0,22 _{c,d}
Americana E	281,41 ± 11,30 _{a,b}	14,31 ± 3,21 _{e,f}	33,18 ± 0,26 _f
Americana F	270,88 ± 7,21 _b	24,28 ± 3,49 _{c,d,e,f}	30,94 ± 1,75 _g

*Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

A concentração de metanol variou em média de 103,26 mg·L⁻¹ a 294,60 mg·L⁻¹ abaixo do que preconiza a legislação brasileira (máximo de 350 mg L⁻¹). Este composto é encontrado em baixa concentração nos vinhos, pois é originado da degradação enzimática de substâncias pécticas das quais a uva apresenta baixa concentração (BURIN, 2010).

O acetaldeído é produzido por várias cepas de leveduras em concentrações variáveis (10,00 a 140,00 mg·L⁻¹), sendo que esta variação dependerá do tipo de uva utilizada na produção do mosto e também da quantidade de SO₂ livre adicionado no processo. Como o SO₂ é um agente anti-séptico, as leveduras irão se defender produzindo acetaldeído, que irá se combinar com o bissulfito formando o ácido α-hidroxiacetanossulfônico (RIBEREAU-GAYON et al., 2003b). Tradicionalmente, é considerado um elemento que possui um sabor e odor ofensivo, transmitindo amargor

e um aroma oxidado à bebida, e que, se presente em concentrações maiores que 50 mg.L⁻¹, indica que o vinho está oxidado (ZHAI et al., 2001). Dos vinhos analisados, apenas a amostra de vinífera A apresenta indícios de estar oxidada.

O acetato de etila é o éster mais importante presente no vinho. Segundo Peynaud (1984), este composto é percebido a partir de 120,0 mg.L⁻¹. Acima de 160,0 mg.L⁻¹, deve ser considerado fator de má qualidade, pois influencia no retrogosto, dando impressão de ardor e dureza. Tais valores não foram alcançados por nenhum dos vinhos analisados.

4.2. Avaliação do processo oxidativo por ozonização

Não foi observada influência significativa ($P > 0,05$) do processo oxidativo por ozonização para os valores médios de teor alcoólico, densidade, sólidos solúveis totais, pH, açúcares redutores, extrato seco, extrato seco reduzido, relação álcool em peso/extrato seco reduzido e cinzas dos vinhos branco, de uvas viníferas e uvas americanas (Tabelas 12, 13 e 14, respectivamente).

Tabela 12 – Valores médios de teor alcoólico (°GL – 20 °C), densidade (g.cm³), sólidos solúveis totais – SST (°Brix), pH, açúcares redutores - AR (g.L⁻¹), extrato seco (g.L⁻¹), extrato seco reduzido - ESR (g.L⁻¹), relação álcool em peso/extrato seco reduzido - TA/ESR, cinzas (g.L⁻¹), e acidez total, volátil e fixa (meq.L⁻¹) do vinho branco sem ozonização, ozonizado nas concentrações de, aproximadamente, 8 mg.L⁻¹ e 18 mg.L⁻¹.

	Sem ozonização	Ozonizado a 8 mg.L ⁻¹	Ozonizado a 18 mg.L ⁻¹
Teor alcoólico	13,10 ± 0,00	13,10 ± 0,00	13,10 ± 0,00
Densidade	0,9932 ± 0,0003	0,9899 ± 0,0020	0,9899 ± 0,0030
SST	6,9 ± 0,1	6,8 ± 0,0	6,8 ± 0,2
pH	3,37 ± 0,04	3,38 ± 0,02	3,41 ± 0,03
AR	3,01 ± 0,01	3,00 ± 0,01	3,00 ± 0,00
Extrato seco	19,83 ± 0,57	20,02 ± 0,52	20,04 ± 0,48
ESR	17,82 ± 0,58	18,02 ± 0,20	17,94 ± 0,45
TA/ESR	5,88 ± 0,19	5,82 ± 0,15	5,84 ± 0,14
Cinzas	2,24 ± 0,12	2,36 ± 0,05	2,71 ± 0,29
Acidez total	72,46 ± 2,22	70,84 ± 0,56	69,04 ± 2,01
Acidez volátil	2,72 ± 0,15	2,81 ± 0,18	2,42 ± 0,46
Acidez fixa	69,74 ± 2,20	68,03 ± 2,38	66,61 ± 1,05

*Médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Em processos de oxidação de vinhos tradicionais, como a micro-oxigenação, o hidroperóxido, formado a partir do consumo de oxigênio dissolvido por parte dos compostos fenólicos, reage oxidando o etanol em acetaldeído (DURIGAN, 2008). O fato do teor de etanol nessa bebida ser substancialmente maior que o teor de acetaldeído poderia explicar a variação não significativa no teor de etanol e a variação significativa no teor de acetaldeído dos vinhos após sofrerem o processo oxidativo por ozonização.

Os açúcares redutores, por possuírem grupo carbonílico e cetônico livres, são capazes de se oxidarem na presença de agentes oxidantes em soluções alcalinas (SILVA, 2003). O caráter mais ácido dos vinhos provavelmente impediu a oxidação dos açúcares redutores pelo ozônio, levando à manutenção desejável dessa característica.

Segundo Ribereau-Gayon et al. (2006) a oxidação do ácido tartárico pode diminuir a acidez dos vinhos além de originar compostos de cor amarela. Neste trabalho não foi observada alteração significativa ($P > 0,05$) nos teores médios de acidez total, volátil e fixa nos vinhos analisado. Como será discutido mais adiante, foi significativa a mudança de coloração nos vinhos para o amarelo. No entanto, essa mudança de cor também está relacionada com várias outras alterações provocadas pelo ozônio, como diminuição do teor de antocianinas totais.

Tabela 13 – Valores médios de teor alcoólico ($^{\circ}\text{GL} - 20^{\circ}\text{C}$), densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^3$), sólidos solúveis totais - SST ($^{\circ}\text{Brix}$), pH, açúcares redutores - AR ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), extrato seco ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), extrato seco reduzido - ESR ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), relação álcool em peso/extrato seco reduzido-TA/ESR, cinzas ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), e acidez total, volátil e fixa ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$) do vinho de uva vinífera sem ozonização, ozonizado nas concentrações de, aproximadamente, $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

	Sem ozonização	Ozonizado a $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Ozonizado a $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Teor alcoólico	$12,13 \pm 0,17$	$12,1 \pm 0,13$	$12,1 \pm 0,09$
Densidade	$0,9935 \pm 0,0003$	$0,9937 \pm 0,0010$	$0,9936 \pm 0,0009$
SST	$8,0 \pm 0,02$	$7,9 \pm 0,01$	$7,8 \pm 0,01$
pH	$3,77 \pm 0,03$	$3,78 \pm 0,05$	$3,79 \pm 0,05$
AR	$2,15 \pm 0,08$	$2,12 \pm 0,12$	$2,11 \pm 0,17$
Extrato seco	$29,87 \pm 0,27$	$30,19 \pm 2,34$	$30,87 \pm 1,96$
ESR	$28,36 \pm 0,28$	$29,07 \pm 2,33$	$29,39 \pm 2,05$
TA/ESR	$3,51 \pm 0,03$	$3,09 \pm 0,12$	$3,18 \pm 0,19$
Cinzas	$2,91 \pm 0,16$	$2,91 \pm 0,46$	$2,91 \pm 0,24$
Acidez total	$61,37 \pm 2,27$	$61,57 \pm 3,41$	$62,53 \pm 2,77$
Acidez volátil	$4,55 \pm 0,24$	$3,24 \pm 0,78$	$3,31 \pm 0,89$
Acidez fixa	$56,83 \pm 0,38$	$58,33 \pm 4,23$	$59,21 \pm 2,81$

*Médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Tabela 14 – Valores médios de teor alcoólico ($^{\circ}\text{GL} - 20^{\circ}\text{C}$), densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^3$), sólidos solúveis totais - SST ($^{\circ}\text{Brix}$), pH, açúcares redutores - AR ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), extrato seco ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), extrato seco reduzido- ESR ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), relação álcool em peso/extrato seco reduzido - TA/ESR, cinzas ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), e acidez total, volátil e fixa ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$) do vinho de uva americana sem ozonização, ozonizado nas concentrações de, aproximadamente, $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

	Sem ozonização	Ozonizado a $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Ozonizado a $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Teor alcoólico	$9,00 \pm 0,14$	$9,02 \pm 0,07$	$9,00 \pm 0,21$
Densidade	$0,9962 \pm 0,0004$	$0,9963 \pm 0,0010$	$0,9962 \pm 0,0003$
SST	$6,4 \pm 0,0$	$6,3 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,3$
pH	$3,48 \pm 0,05$	$3,51 \pm 0,08$	$3,53 \pm 0,04$
AR	$1,68 \pm 0,14$	$1,66 \pm 0,46$	$1,66 \pm 0,31$
Extrato seco	$26,66 \pm 1,19$	$26,42 \pm 3,10$	$25,53 \pm 2,14$
ESR	$26,36 \pm 1,21$	$25,75 \pm 2,01$	$24,87 \pm 1,25$
TA/ESR	$2,77 \pm 0,07$	$2,85 \pm 0,37$	$2,76 \pm 0,43$
Cinzas	$3,62 \pm 0,31$	$3,78 \pm 1,32$	$3,97 \pm 1,02$
Acidez total	$76,98 \pm 4,27$	$75,83 \pm 2,26$	$76,38 \pm 3,71$
Acidez volátil	$3,56 \pm 0,22$	$2,96 \pm 0,72$	$2,85 \pm 0,51$
Acidez fixa	$71,95 \pm 4,81$	$72,38 \pm 2,09$	$73,98 \pm 2,47$

*Médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

4.2.1. Efeito do ozônio sobre a concentração de sulfito total, livre e combinado

As modificações nas concentrações médias de sulfito total nos vinhos antes e após o processo oxidativo estão representadas na Figura 2. Em todas as amostras ocorreu uma redução significativa ($P < 0,05$) da concentração de SO_2 quando aplicado o ozônio. No entanto, o vinho tinto de uva americana não apresentou diferença significativa ($P > 0,05$) na redução de sulfito total entre os dois tratamentos. De acordo com Sampaio (2008) a diminuição do teor de sulfito é marca da evolução oxidativa de um vinho.

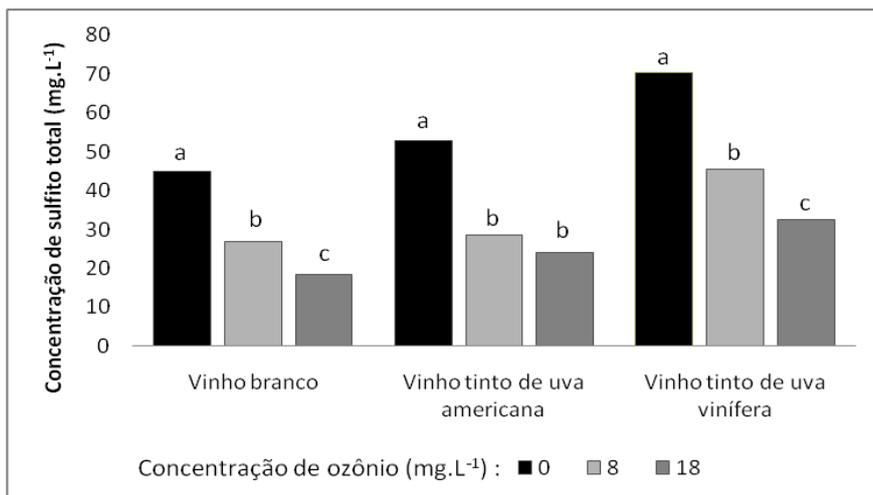


Figura 2 – Efeito do ozônio sobre a concentração média de sulfito total nos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

As concentrações médias de sulfito livre nos vinhos analisados estão representadas na Figura 3. Em todas as amostras ocorreu uma redução significativa ($P < 0,05$) da concentração de SO_2 livre, quando estes foram ozonizados. No entanto, os vinhos não apresentaram diferença significativa ($P > 0,05$) na redução desse componente entre os dois tratamentos.

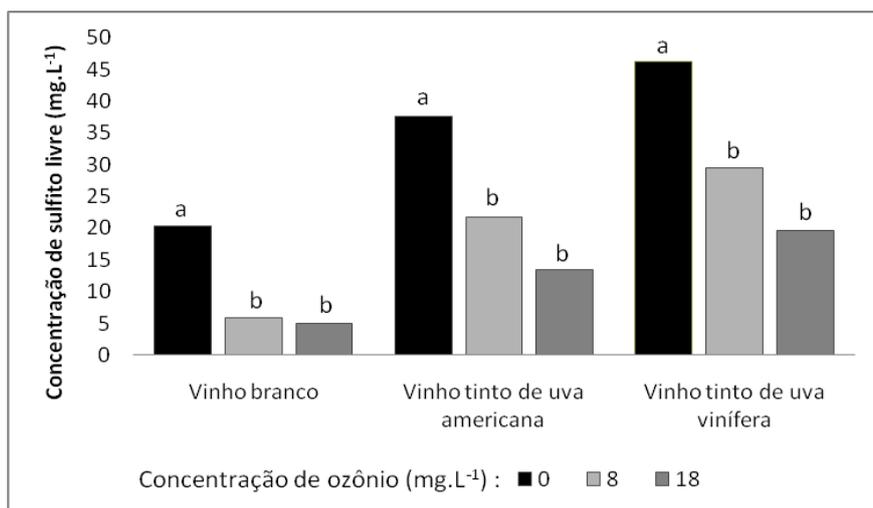


Figura 3 – Efeito do ozônio sobre a concentração média de sulfito livre nos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Durigan (2008), ao avaliar a influência da micro-oxigenação sobre as características cromáticas do vinho Touriga nacional, obteve uma redução de 12,80 mg.L⁻¹ para 8,00 mg.L⁻¹ nos níveis de SO₂ livre dos vinhos após estes serem tratados com oxigênio a uma concentração de 24 mg.L⁻¹.mês⁻¹ durante 5 meses.

Na Figura 4 temos a representação das concentrações médias de sulfito combinado nos vinhos estudados. No vinho branco e tinto de uva vinífera ocorreu uma redução significativa (P<0,05) da concentração de SO₂ combinado quando aplicado uma concentração de ozônio de, aproximadamente, 18 mg.L⁻¹. No entanto o vinho de uva americana não apresentou diferença significativa (P>0,05) desse componente para nenhum dos tratamentos aplicados. Segundo Furtado (2013), à medida que se observa uma diminuição nas concentrações de sulfito livre, é esperado um aumento da concentração de sulfito combinado, devido à reação do dióxido de enxofre com outros compostos, como o peróxido de hidrogênio e ortoquinonas.

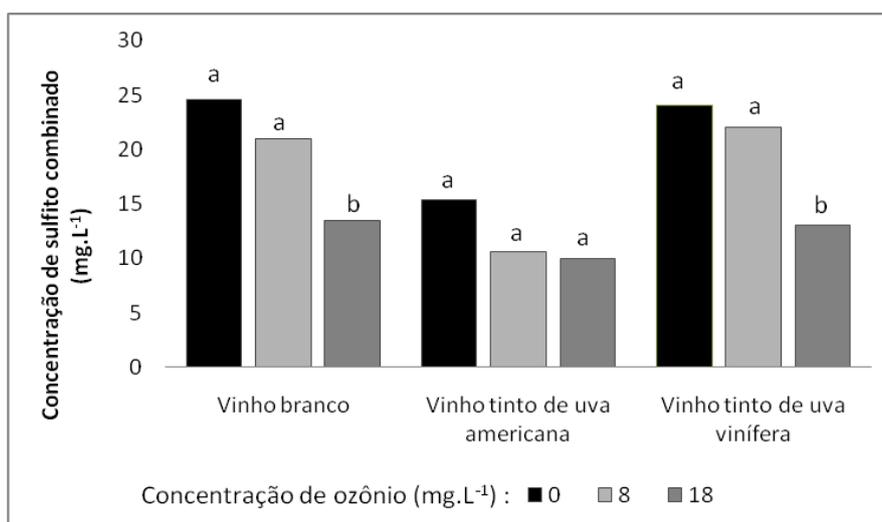


Figura 4 – Efeito do ozônio sobre a concentração média de sulfito combinado nos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

4.2.2. Efeito do ozônio sobre as antocianinas totais, monoméricas, poliméricas, e polifenóis totais

Como as antocianinas não estão significativamente presentes nos vinhos brancos, já que estas se encontram principalmente na casca da uva (que não participa

do processo de elaboração desses vinhos), só será discutido o efeito do ozônio sobre as diferentes frações de antocianinas nos vinhos tintos.

As Figuras 5 e 6 representam as concentrações médias de antocianinas totais e monoméricas no vinho tinto de uva americana e tinto de uva vinífera. Foi observada diminuição significativa ($P < 0,05$) na concentração média de antocianinas totais e monoméricas dos vinhos ozonizados. De acordo com Jackman e Smith (1996) alguns constituintes do vinho ao serem oxidados, de forma direta ou indireta, reagem com as antocianinas promovendo a degradação das mesmas.

O decréscimo na concentração de antocianinas monoméricas e totais também pode ser atribuído a reações de condensação, polimerização ou precipitação que ocorrem durante o processo oxidativo. Algumas destas reações podem ser favorecidas pela presença de espécies reativas de oxigênio ou pelo acetaldeído produzido pela transformação do oxigênio em etanol (LEE et al., 2004).

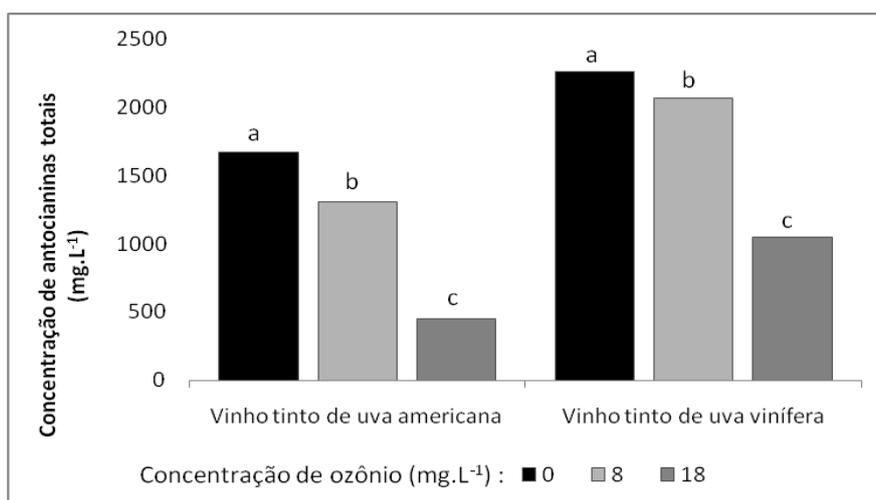


Figura 5 – Efeito do ozônio sobre a concentração média de antocianinas totais nos vinhos tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

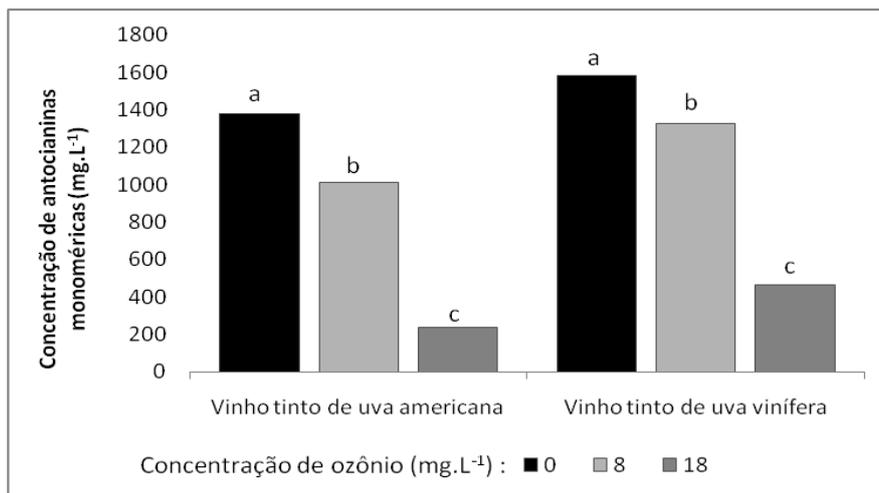


Figura 6 – Efeito do ozônio sobre a concentração média de antocianinas monoméricas nos vinhos tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Como as reações de oxidação conduzem a uma diminuição da concentração de antocianinas livres, é preferível que ocorram reações de polimerização durante o tempo de maturação do vinho, com intuito de conferir maior proteção da sua coloração (GLORIES, 1984; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006).

As concentrações de antocianinas poliméricas no vinho tinto de uva americana e tinto de uva vinífera estão representadas na Figura 7. Em ambos os vinhos o tratamento utilizando a menor concentração de ozônio não alterou significativamente ($P > 0,05$) o teor de antocianinas poliméricas, enquanto o tratamento utilizando a maior concentração de ozônio diminuiu significativamente ($P < 0,05$) o teor desses compostos.

Cano-López et al. (2010), ao estudarem o efeito da micro-oxigenação sobre a formação de pigmentos derivados de antocianinas e a cor de vinhos, constataram um aumento na concentração de antocianinas poliméricas ao passo que as monoméricas diminuían com o tratamento. Tal fato pode não ter sido observado neste trabalho devido ao alto poder oxidante do ozônio quando comparado com o oxigênio que pode ter degradado as antocianinas antes que estas polimerizassem.

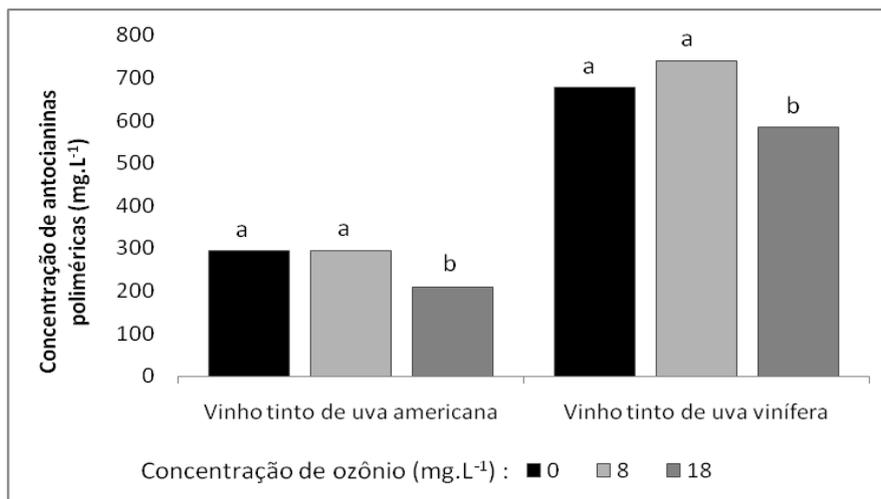


Figura 7 – Efeito do ozônio sobre a concentração média de antocianinas poliméricas nos vinhos tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Na Figura 8 temos representadas as concentrações de polifenóis totais nos vinhos. Foi observada diminuição significativa ($P < 0,05$) do processo de ozonização sobre a concentração de polifenóis totais nos vinhos analisados. No entanto, para os vinhos branco e tinto de uva americana, essa diminuição só ocorreu quando utilizou-se a concentração mais alta de ozônio (aproximadamente 18 mg.L^{-1}).

Durante seu processo produtivo de vinhos tintos, o mosto mantém contato com as cascas e sementes, ocorrendo maior extração do conteúdo fenólico, de forma que estes possuem conteúdo de polifenóis totais maiores que os vinhos brancos.

O decréscimo no conteúdo de polifenóis totais nos vinhos indica estes polimerizaram-se, dando origem a compostos como as quinonas ou formaram copigmentos com as antocianinas (DANIELEWICZ, 2007; SINGLETON e KRAMLING, 1976). A diminuição desses compostos durante processos que envolvem a oxidação de vinhos já foi observada em diversos trabalhos (GUTIÉRREZ et al., 2005; MONAGAS et al., 2005; GUADALUPE e AYESTARÁN, 2008).

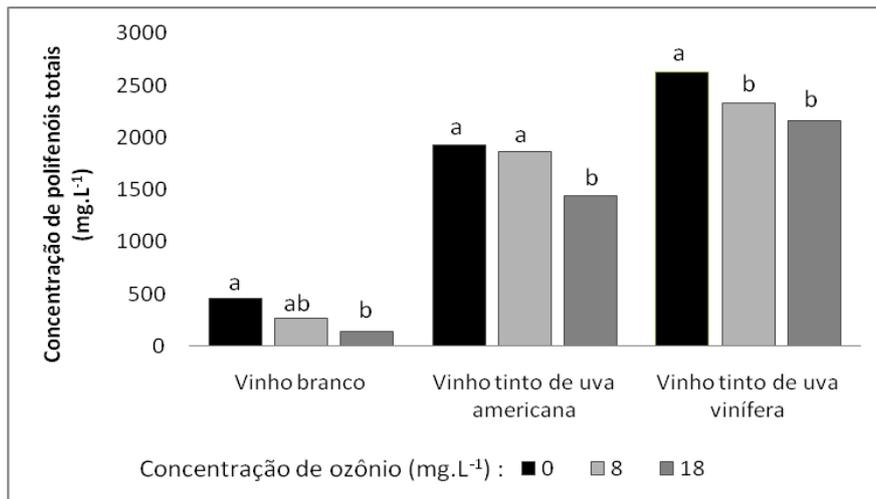


Figura 8 – Efeito do ozônio sobre a concentração média de polifenóis totais nos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

4.2.3. Efeito do ozônio sobre a contribuição das antocianinas poliméricas á cor

Assim como dito anteriormente as antocianinas não estão significativamente presentes nos vinhos brancos, logo não será discutido o efeito do ozônio sobre a contribuição das antocianinas à cor neste vinho.

Segundo Wrolstad (1976), a densidade de cor é determinada pela soma das absorvâncias da amostra no comprimento de onda máximo das antocianinas e no comprimento de onda característico da formação de produtos de escurecimento. Como podemos observar na Figura 9, em ambos os vinhos tintos estudados houve um aumento significativo ($P < 0,05$) na densidade de cor média quando aplicado ozônio a uma concentração de, aproximadamente, 8 mg.L^{-1} , indicando a formação de produtos de cor devido às reações de oxidação. No entanto no vinho tinto de uva americana ocorreu uma redução significativa ($P < 0,05$) na densidade de cor quando tratado com ozônio na concentração maior, o que nos leva a acreditar que para este vinho a cor perdida devido a diminuição da concentração de antocianinas monoméricas, devido à oxidação, foi mais significativa do que a cor adquirida com a formação de produtos de escurecimento.

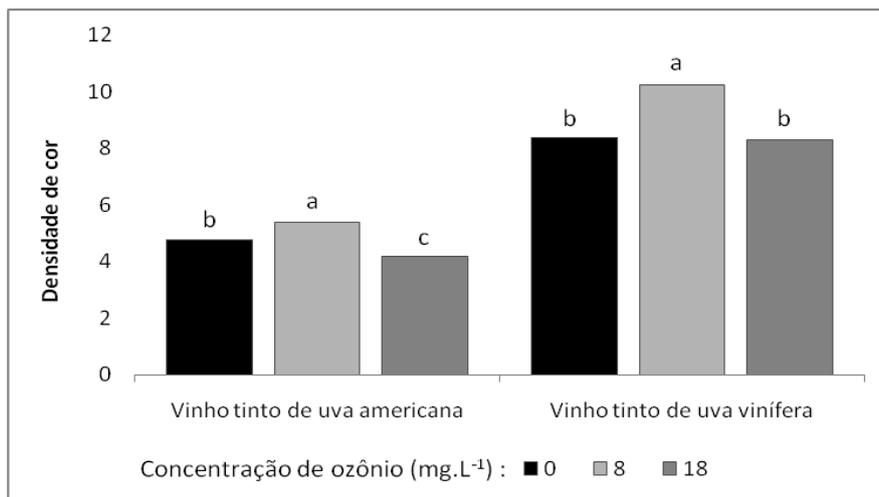


Figura 9 – Efeito do ozônio sobre a densidade de cor média dos vinhos tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Foi observado aumento significativo ($P < 0,05$) na cor decorrente as antocianinas poliméricas nos vinhos ozonizados (Figura 10). De acordo com Wrolstad, (1976) a cor polimérica corresponde à contribuição de antocianinas poliméricas e dos pigmentos marrons provenientes de reações de oxidação.

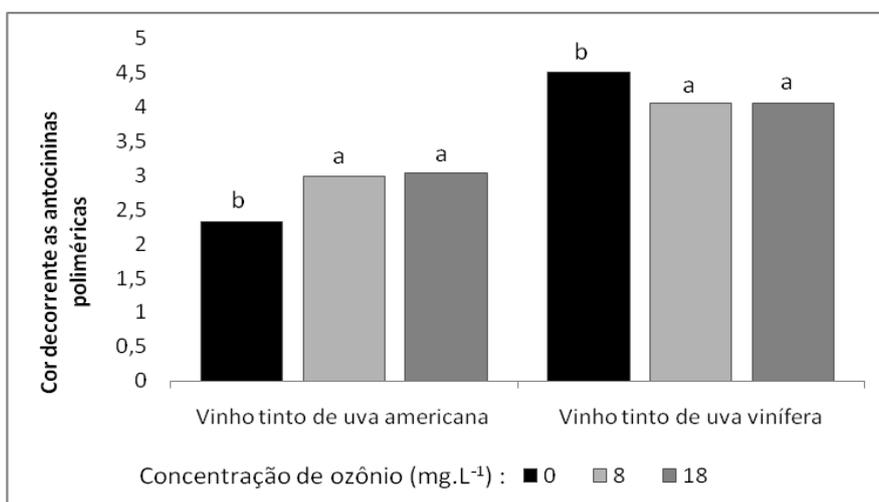


Figura 10 – Efeito do ozônio sobre a cor decorrente as antocianinas poliméricas médias dos vinhos tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Neste trabalho, a cor referente às antocianinas poliméricas apresentou correlações negativas com as concentrações antocianinas monoméricas e polifenóis totais, o mesmo foi observado por Malacrida e Motta (2005) ao estudar os compostos fenólicos totais e antocianinas em suco de uva. Segundo esses autores isso se deve ao fato da polimerização das antocianinas monoméricas provocar uma diminuição na concentração destas antocianinas e, conseqüentemente, uma redução nos teores de compostos fenólicos totais.

Na Figura 11 está representada a variação da porcentagem de contribuição dos taninos e de antocianinas monoméricas à cor dos vinhos analisados. Como podemos verificar, ocorreu uma redução nesse parâmetro em todos os tratamentos aplicados, sendo que no tratamento com a concentração de ozônio de, aproximadamente, 18 mg·L⁻¹ essa redução foi significativamente (P<0,05) maior. Este fenômeno é atribuído ao aumento da cor decorrente às antocianinas poliméricas e diminuição da concentração de antocianinas monoméricas durante o processo oxidativo do vinho.

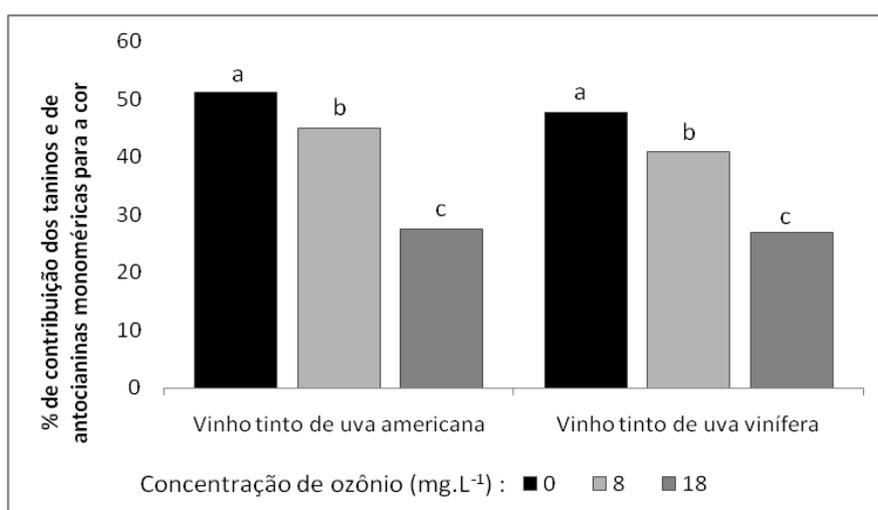


Figura 11 – Efeito do ozônio sobre a porcentagem de contribuição dos taninos e de antocianinas monoméricas para a cor média dos vinhos tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

4.2.4. Efeito do ozônio sobre as características cromáticas

As variações que ocorreram na coordenada L* (luminosidade) dos vinhos estudados estão representadas na Figura 12. Todas as amostras analisadas tiveram

suas luminosidades diminuídas significativamente ($P < 0,05$) quando submetidos ao ozônio a uma concentração de, aproximadamente, $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. No entanto, o vinho de uva americana teve sua luminosidade aumentada quando aplicado ozônio a uma concentração de, aproximadamente, $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ao passo que os outros vinhos não apresentaram alteração significativa ($P > 0,05$) quando submetidos a esse mesmo tratamento. Os vinhos brancos possuem uma coloração clara justificando seus altos valores luminosidade enquanto o vinho tinto apresenta-se escuro possuindo assim baixos valores de L^* .

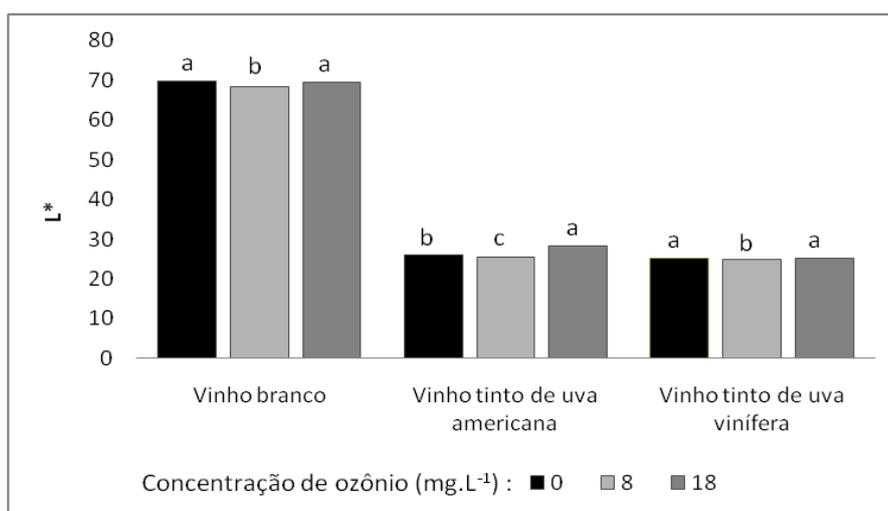


Figura 12 – Efeito do ozônio sobre a coordenada L^* dos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Na Figura 13 está representada a influência do ozônio na coordenada a^* das amostras estudadas. Os vinhos tintos analisados tiveram seus valores médios de a^* diminuídos significativamente ($P < 0,05$) quando submetidos ao ozônio a uma concentração de, aproximadamente, $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Apenas o vinho tinto de uva americana apresentou redução significativa quando aplicado o tratamento a uma concentração de, aproximadamente, $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A diminuição dos valores médios de a^* está relacionada com a perda da coloração vermelha do vinho tinto indicando que a ozonização promove uma perda pronunciada da tonalidade vermelha. Como tal parâmetro está relacionado à variação da cor verde ($-a^*$) a vermelho ($+a^*$), não é um fator determinante para a coloração de

vinhos brancos, uma vez que estes não possuem uma concentração significativa de pigmentos coloridos (Furtado, 2013).

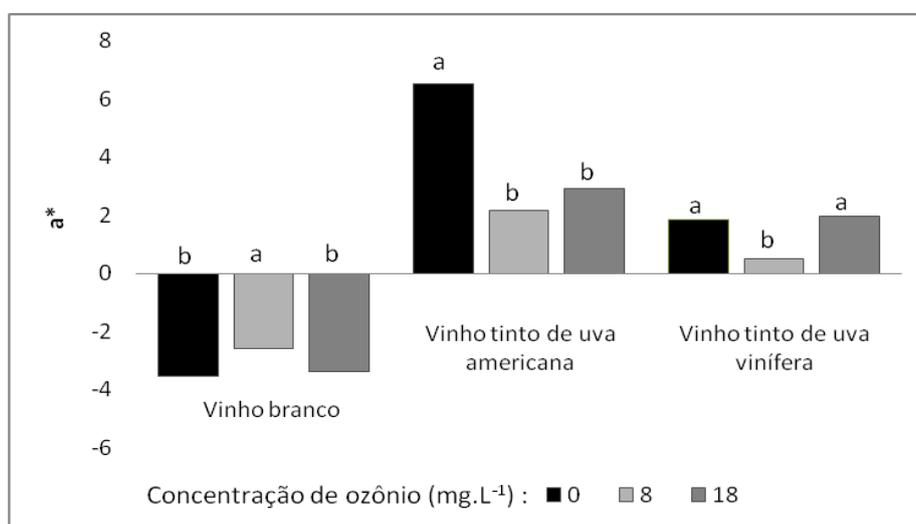


Figura 13 – Efeito do ozônio sobre a coordenada a* dos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

As variações que ocorreram na coordenada b* dos vinhos estudados estão representadas na Figura 14. Os vinhos tintos analisados tiveram seus valores médios de b* diminuídos significativamente ($P < 0,05$) quando submetidos ao ozônio a uma concentração de, aproximadamente, $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, indicando uma perda da coloração amarela e um ganho da coloração azul. Ao aplicar o tratamento com ozônio a uma concentração de, aproximadamente, $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ o vinho tinto de uva americana aumentou significativamente ($P < 0,05$) o valor desse parâmetro, ocorrendo uma intensificação da sua coloração para o amarelo, ao passo que este valor manteve-se constante ($P > 0,05$) quando aplicado o mesmo tratamento ao o vinho tinto de uva vinífera.

Pérez-Margariño e González-San José (2004) concluíram que as antocianinas responsáveis pela cor vermelha podem reagir com outros compostos, diminuindo a quantidade de antocianinas livres, fazendo com que ocorra um desvio da absorvância do vinho do comprimento de onda característico do vermelho para o característico do amarelo. No vinho branco o valor médio da coordenada a* aumentou

significativamente ($P < 0,05$) em ambos os tratamentos. Logo, a ozonização conferiu ao vinho branco uma tonalidade ainda mais amarelada.

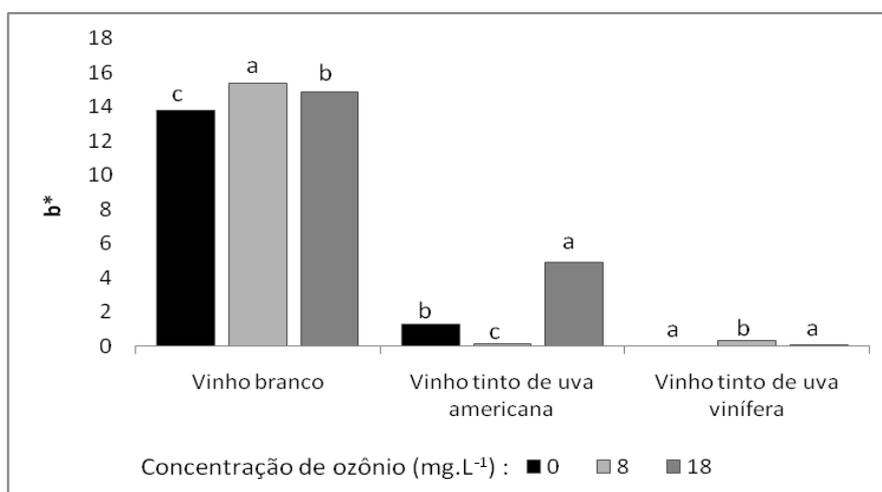


Figura 14 – Efeito do ozônio sobre a coordenada b* dos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Na Figura 15 temos representadas as variações que ocorreram na cromaticidade dos vinhos estudados. Os vinhos tinto de uva vinífera e tinto de uva americana analisados tiveram seus valores médios de cromaticidade diminuídos significativamente ($P < 0,05$) quando submetidos ao ozônio a uma concentração de, aproximadamente, 8 mg.L^{-1} , indicando uma maior mistura de cores nessas amostras. Ao aplicar o tratamento com ozônio a uma concentração de, aproximadamente, 18 mg.L^{-1} a cromaticidade dos vinhos manteve-se inalterada ($P > 0,05$). Já a cromaticidade do vinho branco aumentou significativamente ($P < 0,05$), aumentando dessa forma a sua pureza de cor.

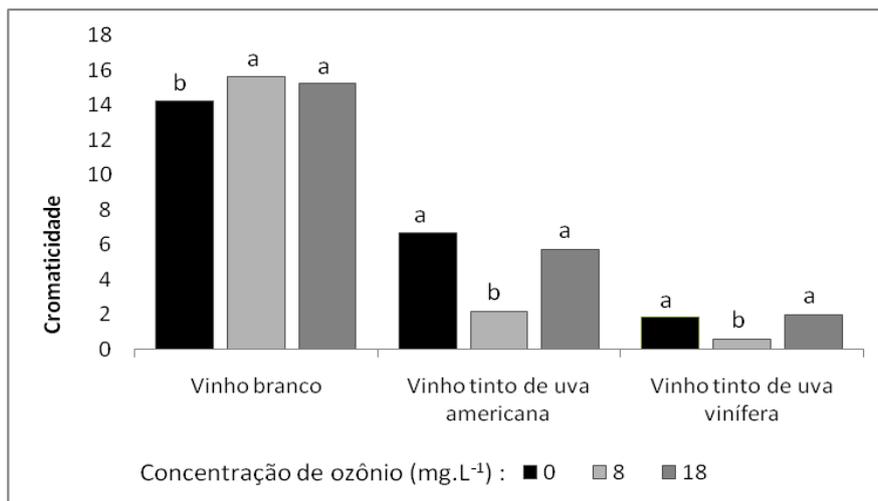


Figura 15 – Efeito do ozônio sobre a cromaticidade média dos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

As variações que ocorreram no ângulo de tonalidade dos vinhos estudados estão representadas na Figura 16. Todas as amostras analisadas tiveram seus ângulos de tonalidades médio diminuídos significativamente ($P < 0,05$) quando submetidos ao ozônio a uma concentração de, aproximadamente, 8 mg.L^{-1} . As reduções desse parâmetro nos vinhos tintos indicou uma mudança de tonalidade variando do vermelho para o violeta, enquanto que nos vinhos brancos indicou uma mudança de tonalidade para o amarelo.

Ao aplicar o tratamento com ozônio a uma concentração de, aproximadamente, 18 mg.L^{-1} o ângulo de tonalidade do vinho tinto de uva americana aumentou significativamente ($P < 0,05$), o que indicou uma mudança de tonalidade do vermelho para o amarelo, ao passo que o do vinho branco diminuiu, confirmando a mudança de tonalidade para o amarelo.

Durante o envelhecimento dos vinhos a mudança no ângulo de tonalidade pode ocorrer devido à formação de novos pigmentos poliméricos a das ligações dos polifenóis flavonóides com os aldeídos formados durante a oxidação de compostos fenólicos (KILMARTIN, 2009).

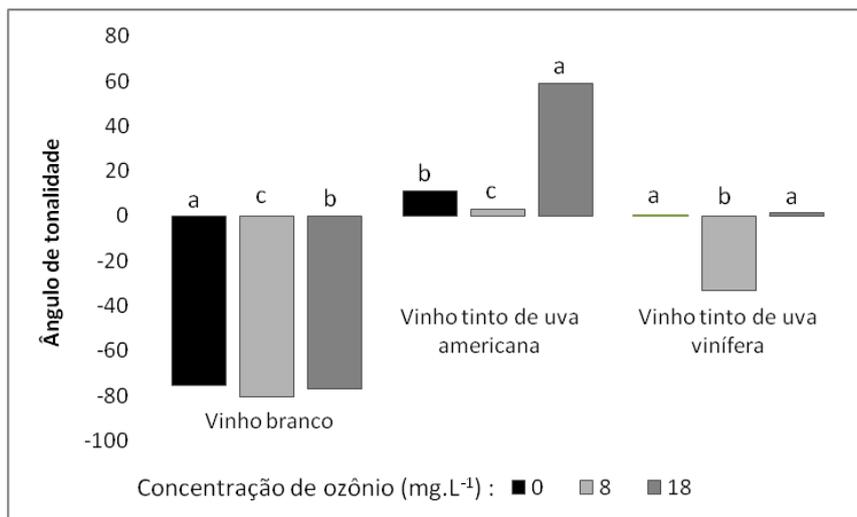


Figura 16 – Efeito do ozônio sobre o ângulo de tonalidade médio dos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Na Figura 17 estão representadas as variações médias que ocorreram na intensidade de cor dos vinhos estudados. O vinho tinto de uva americana teve sua intensidade de cor alterada significativamente ($P < 0,05$) apenas quando submetido ao tratamento com o ozônio a uma concentração de, aproximadamente, $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, no qual ocorreu uma diminuição dessa característica. No entanto, o vinho branco teve sua intensidade de cor alterada significativamente ($P < 0,05$) apenas quando submetido ao tratamento com o ozônio a uma concentração de, aproximadamente, $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, onde ocorreu um aumento nesse parâmetro. A intensidade de cor do vinho tinto de uva vinífera não apresentou alteração ($P > 0,05$) em nenhum dos tratamentos a quais foi submetida.

No caso dos vinhos brancos, o processo de vinificação é realizado sem a presença das cascas e a intensidade de cor desses vinhos é determinada pela oxidação de compostos fenólicos durante a fermentação e envelhecimento do vinho e está diretamente relacionada com a região de procedência da uva, com a tecnologia de vinificação empregada, com o grau de oxidação e com o período de envelhecimento do vinho (AMERINE e OUGH, 1980; LONA 1996).

Dentre as causas do aumento da intensidade de cor podemos citar a copigmentação intermolecular entre antocianinas, juntamente com outros compostos (MAZZA et al., 1999). Flanzky et al. (2000), testaram a micro-oxigenação em um

conjunto de vinhos durante seis meses utilizando doses entre 0,75 e 3,00 mL.L⁻¹.mês⁻¹. Estes autores constataram que em cinco meses de tratamento, os vinhos micro-oxigenados já apresentavam uma intensidade corante mais elevada indicando que o aporte de oxigênio conduz a uma melhor estabilização da matéria corante.

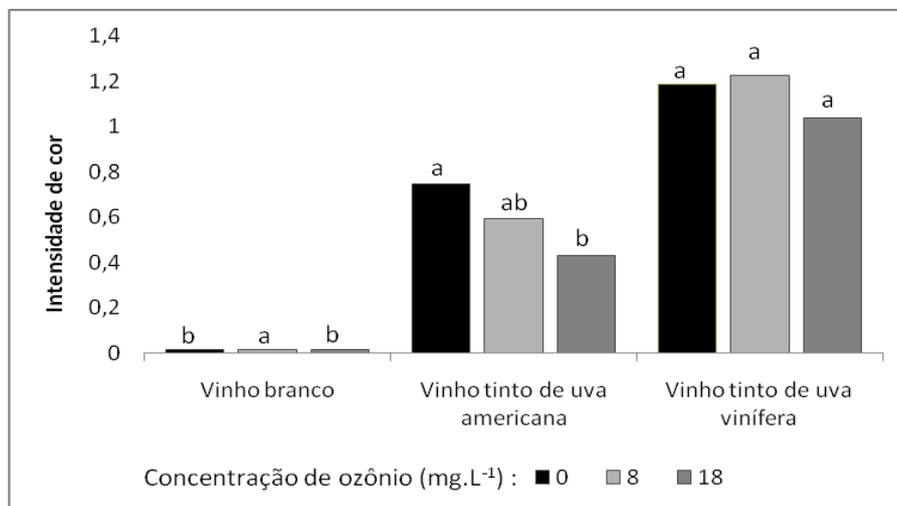


Figura 17 – Efeito do ozônio a intensidade de cor média dos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

As variações que ocorreram na tonalidade dos vinhos estudados estão representadas na Figura 18. As duas amostras de vinhos tintos analisadas tiveram suas tonalidades aumentadas significativamente ($P < 0,05$) quando submetidos ao ozônio em ambas concentrações testadas neste trabalho. Sendo que a concentração de ozônio de, aproximadamente, 18 mg.L⁻¹ provocou maiores variações (Figura 19). Ao submeter-se ao tratamento com ozônio a uma concentração de, aproximadamente, 8 mg.L⁻¹ o vinho branco também apresentou aumento significativo ($P < 0,05$) na sua tonalidade, porem tal fato não foi observado quando esse foi submetido à uma concentração de ozônio de, aproximadamente, 18 mg.L⁻¹.

O aumento nessa característica dos vinhos indica mudança de coloração para tons laranja. De acordo com Durigan (2008) a degradação das antocianinas é acompanhada por uma perda da estrutura molecular da cor vermelha com a aparição eventualmente da coloração amarela.

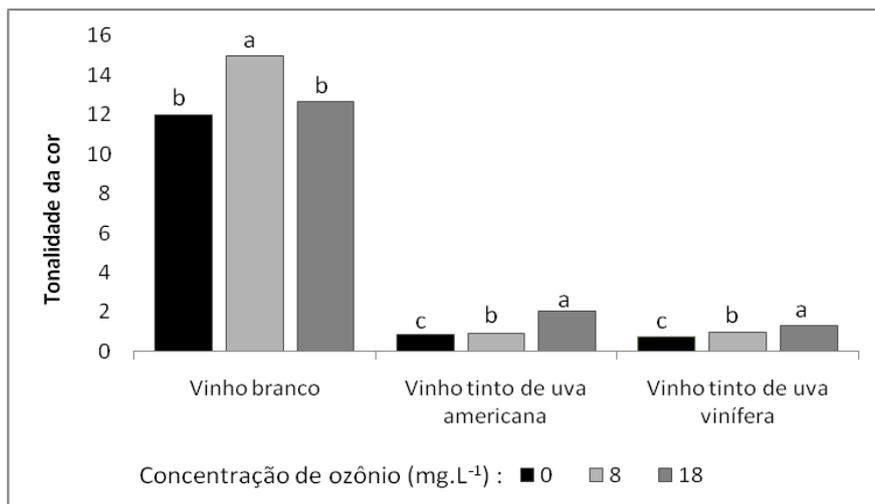


Figura 18 – Efeito do ozônio a tonalidade de cor média dos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

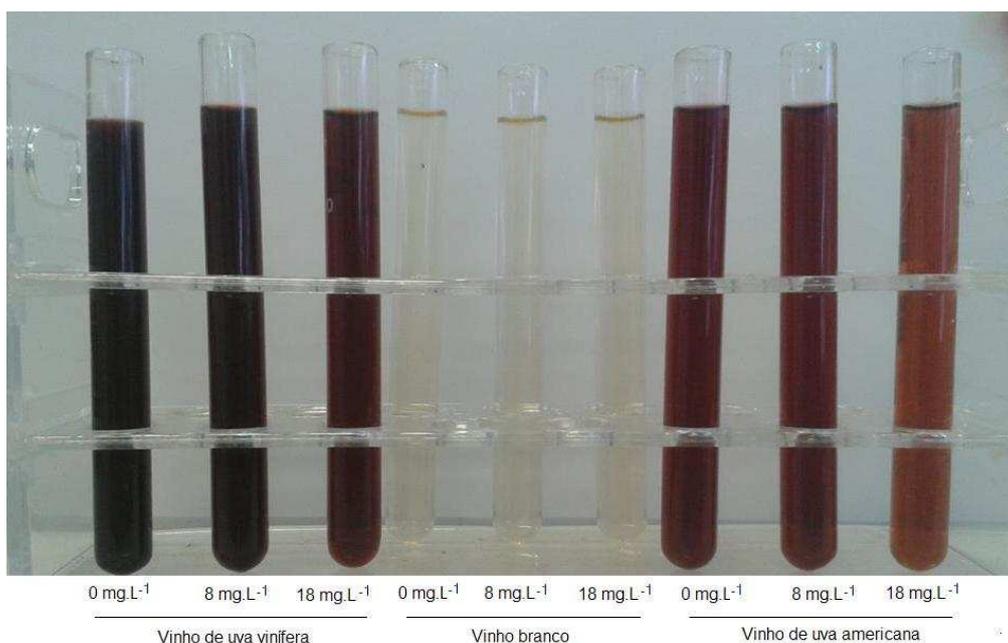


Figura 19 – Foto dos vinhos branco, tinto de uva americana e tinto de uva vinífera sem ozonização, ozonizado nas concentrações de, aproximadamente 8 mg.L⁻¹ e 18 mg.L⁻¹.

Cano-López et al. (2010), ao estudar vinhos engarrafados, após serem microoxigenados por seis meses, concluíram que estes vinhos eram cromaticamente diferentes dos de mesma idade que não tinham passado pelo mesmo tratamento,

apresentando maior percentual de cor amarela e tonalidade. Gomez Plaza et al. (2005), também constataram que vinhos micro-oxigenados possuíam maior cor tonalidade em comparação com o controle.

4.2.5. Efeito do ozônio sobre a capacidade antioxidante

As capacidades antioxidantes médias dos vinhos analisados estão representadas na Figura 20. Em todas as amostras ocorreu uma diminuição significativa ($P < 0,05$) dessa propriedade quando aplicado o ozônio, sendo que o tratamento mais forte (aproximadamente 18 mg L^{-1}) proporcionou maior redução.

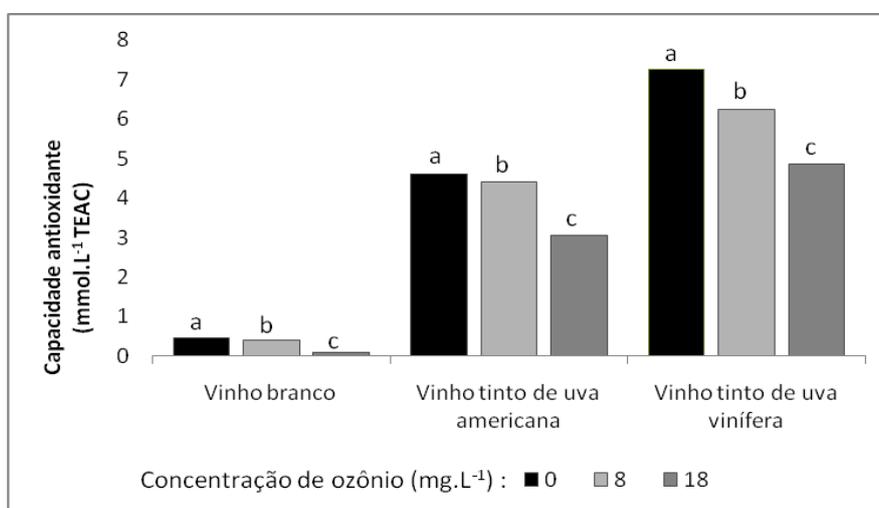


Figura 20 – Efeito do ozônio sobre a capacidade antioxidante média dos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Compostos como os polifenóis, os quais são facilmente oxidados, podem agir como bons antioxidantes reagindo rapidamente com oxidantes na forma de radical livre, originando radicais mais estáveis (WATERHOUSE, 2002). O vinho branco é rico nessas substâncias, garantindo uma atividade antioxidante natural. No entanto, associa-se ao fato destes apresentarem menores concentrações de polifenóis totais os menores valores de capacidade antioxidantes determinados quando comparados com os vinhos tintos (FERNÁNDEZ-PACHÓN et al., 2004).

Os resultados obtidos por Roussis et al. (2008) também indicam que a redução na concentração dos compostos fenólicos mais ativos, entre eles as antocianinas e

flavonóides, afeta as atividades antioxidantes dos vinhos, encontrando maiores valores de atividade antioxidante nos ensaios com vinhos tintos do que nos com vinhos brancos.

4.2.6. Efeito do ozônio sobre os compostos voláteis

O acetaldeído foi o único composto volátil analisado que apresentou variação significativa ($P < 0,05$) em sua concentração quando os vinhos foram submetidos à ozonização (Figura 21). O vinho tinto de uva americana teve a concentração média de acetaldeído significativamente aumentada com a ozonização mais branda (aproximadamente $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Já os vinhos branco e de uva vinífera apresentaram aumento significativo ($P < 0,05$) da concentração média desse componente apenas quando aplicado o tratamento mais forte (aproximadamente $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

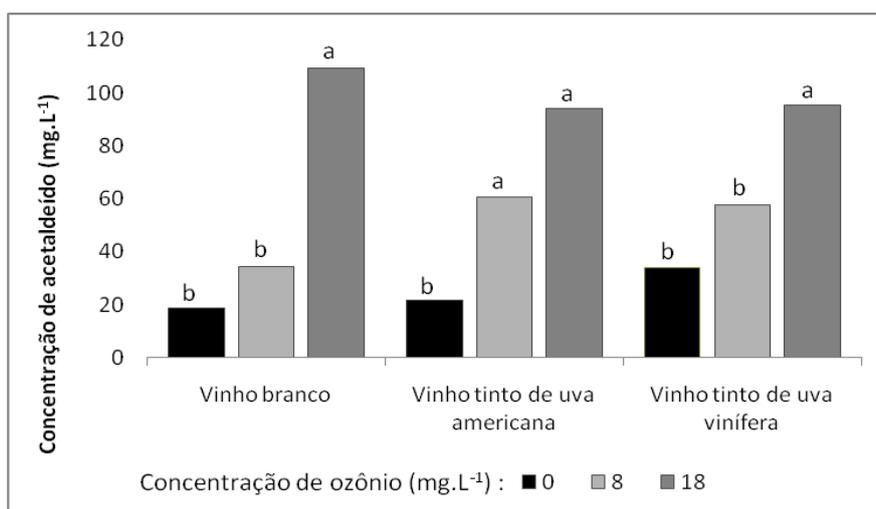


Figura 21 – Efeito do ozônio sobre a concentração média de acetaldeído nos vinhos branco, tinto de uva vinífera e tinto de uva americana. *Médias seguidas pela mesma letra para os diferentes tratamentos não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Diversos trabalhos já apresentaram o acetaldeído, produto da oxidação do etanol, como principal composto volátil formado durante a oxidação do vinho (BARO e CARRASCO, 1977; MEIRLAND e PERNOT, 1992; RIBÉREAU-GAYON et al., 1977; USSEGLIO-TOMASSET, 1998). As médias das concentrações dos demais voláteis estudados neste trabalho estão evidenciadas nas Tabelas 15, 16 e 17.

Tabela 15 – Valores médios das concentrações de acetato de etila ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), álcool isoamílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), álcool isobutílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), metanol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e 1-propanol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) do vinho branco sem ozonização, ozonizado nas concentrações de, aproximadamente 8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 18 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

	Sem ozonização	Ozonizado a 8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Ozonizado a 18 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Acetato de etila	31,59 ± 3,11	43,54 ± 4,02	41,54 ± 3,29
Álcool isoamílico	83,27 ± 14,85	86,54 ± 10,85	85,26 ± 10,33
Álcool isobutílico	7,86 ± 0,92	8,22 ± 0,67	8,12 ± 0,78
Metanol	34,98 ± 4,54	36,92 ± 5,32	39,70 ± 3,23
1-Propanol	22,64 ± 0,73	23,18 ± 0,98	23,01 ± 0,82

Tabela 16 – Valores médios das concentrações de acetato de etila ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), álcool isoamílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), álcool isobutílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), metanol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e 1-propanol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) do vinho tinto de uva vinífera sem ozonização, ozonizado nas concentrações de, aproximadamente, 8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 18 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

	Sem ozonização	Ozonizado a 8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Ozonizado a 18 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Acetato de etila	56,08 ± 5,45	48,68 ± 5,03	48,69 ± 4,84
Álcool isoamílico	202,46 ± 19,22	187,09 ± 23,05	188,66 ± 20,76
Álcool isobutílico	36,16 ± 4,21	34,13 ± 3,16	33,98 ± 2,89
Metanol	190,67 ± 19,02	159,70 ± 20,42	177,29 ± 20,43
1-Propanol	16,69 ± 2,67	15,47 ± 1,48	15,24 ± 2,39

Tabela 17 – Valores médios das concentrações de acetato de etila ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), álcool isoamílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), álcool isobutílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), metanol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e 1-propanol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) do vinho tinto de uva americana sem ozonização, ozonizado nas concentrações de, aproximadamente, 8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 18 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

	Sem ozonização	Ozonizado a 8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Ozonizado a 18 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Acetato de etila	50,17 ± 0,22	43,33 ± 3,57	35,66 ± 2,45
Álcool isoamílico	84,84 ± 13,56	112,21 ± 28,02	76,84 ± 16,34
Álcool isobutílico	31,73 ± 0,68	30,15 ± 1,42	29,05 ± 0,83
Metanol	282,14 ± 13,28	231,19 ± 27,32	261,93 ± 21,04
1-Propanol	14,54 ± 0,31	13,73 ± 1,73	13,42 ± 2,69

Ortega-Heras et al., (2008) e Hernández-Orte et al. (2009) encontraram poucas mudanças em compostos voláteis comuns nos vinhos submetidos a analisados devido ao uso de micro-oxidação por períodos próximos a 3 três meses. No entanto

Câmara et al. (2006) ao estudar mudanças nos compostos voláteis de vinhos durante o envelhecimento oxidativo nas garrafas (1 ano, 11 anos e 25 anos) percebeu significativas mudanças na composição de voláteis, com aumento dos níveis de acetaldeído, acetato de etila, álcool isobutílico e álcool isoamílico, dentre outros compostos. Indicando que o maior tempo de exposição e menor concentração do agente oxidante podem ser os fatores determinantes para que estas mudanças ocorram.

5. CONCLUSÃO

Os vinhos estudados atenderam aos limites estabelecidos pela legislação brasileira quanto ao teor alcoólico, relação álcool em peso/extrato seco reduzido, acidez, concentração de sulfito total, metanol e cinzas.

Com relação às características físico-químicas dos vinhos de uvas americanas e viníferas, estes últimos apresentaram, de uma maneira geral, menor acidez, e maiores teor alcoólico, pH, concentração de sólidos solúveis totais, açúcares redutores, extrato seco, extrato seco reduzido, sulfito total e combinado. Tais fatos podem evidenciar a melhor adequação das uvas viníferas ao processo de produção de vinhos. Destaca-se, com relação à melhor qualidade, a maior produção de açúcares na maturação dessas uvas, o que proporcionará aos seus vinhos valores adequados de algumas dessas características sem a necessidade de adição de açúcares exógenos.

A concentração de antocianinas e polifenóis totais, assim como as características de cor que estão intimamente relacionadas com estes parâmetros, não apresentaram valores desses parâmetros similares entre vinhos do mesmo grupo, indicando uma não dependência da espécie de uva, e sim da sua variedade. Os vinhos de corte de americanas apresentaram uma variação mais ampla nos teores de antocianinas e polifenóis totais, e conseqüentemente nas suas características de cor, indicando que não existe uma padronização na elaboração de vinhos a partir da mistura das variedades estudadas.

A concentração dos compostos voláteis analisados também não apresentou características similares para vinhos da mesma espécie podendo estar relacionada com a variedade de uva, levedura utilizada no processo fermentativo, condições de processamento, dentre outros.

Em relação ao tratamento oxidativo por ozônio, não foi observada influência do processo nos valores médios de teor alcoólico, densidade, sólidos solúveis totais, pH, açúcares redutores, extrato seco, extrato seco reduzido, relação álcool em peso/extrato seco reduzido, cinzas e compostos voláteis, exceto o acetaldeído, produto da oxidação do etanol, que apresentou aumento de sua concentração.

Com a ozonização, ocorreram reduções das concentrações de sulfito total, sulfito livre, antocianinas totais, monoméricas, poliméricas e polifenóis totais. Essas reduções refletiram diretamente nas características de cor e capacidade antioxidante dos vinhos, sendo as variações proporcionais à concentração de ozônio aplicada.

Em linhas gerais, o efeito da ozonização, nas concentrações estudadas, sobre as características de cor dos vinhos tintos foi significativo, indicando que o alto poder oxidante do ozônio, quando comparado com o oxigênio, degrada as antocianinas antes que estas polimerizem e possam conferir maior proteção a sua coloração. Menores concentrações de ozônio podem ser futuramente testadas a fim de se obter apenas a polimerização das antocianinas e conseqüente proteção da cor do vinho tinto. Para o vinho branco essas variações de cor não foram tão acentuadas devido à considerável ausência de antocianinas, principal responsável por tais alterações.

A oxidação não foi avaliada, neste trabalho, com relação às características sensoriais dos vinhos, no entanto, acredita-se que possa prejudicar a aceitação da bebida quando em excesso. Ao passo que em baixas concentrações pode diminuir seu caráter redutor, melhorando sua aceitação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, L. T.; MOTA, R. V.; LAJOLO, F. M.; GENOVESE, M. I. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v.27, n.4, p.394-400, abr.-jun. 2007.

ALVES, M. M. **Vinhos**. São Paulo: DBA, 173p, 2000.

AMERINE, M. A.; ROESSLER, E. B. **Wines: Their Sensory Evaluation**. W. H. San Francisco, CA: Freeman, 230p, 1976.

AMERINE, M. A.; OUGH, C.S. **Análisis de vinos y mostos**. Zaragoza: Acribia, 158p, 1976.

AMERINE, M. A.; OUGH, C. S. **Methods for analysis of musts and wines**. New York: John Wiley & Sons, 341p, 1980.

ANKENEY, C. **Useful applications of ozone: for treating water, air and food.** Disponível em: <<http://www.familyhealthnews.com/articles-useful-applicaton-ozone.html>>. Acesso em: 15 set. 2013.

AUW, J. M.; BLANCO, V.; O'KEEFE, S. F.; SIMS, C. A. Effect of processing on the phenolics and color of Cabernet Sauvignon, Chambourcin and Noble wines and juices. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.47, p.279-286, 1996.

AZEVEDO, L.C.; REIS, M. M.; DA SILVA, L.A.; ANDRADE, J.B. Efeito da presença e concentração de compostos carbonílicos na qualidade de vinhos. **Quim. Nova**, v.30, n.8, p.1968-1975, 2007.

BARO, A. L. J.; CARRASCO, J. A. Les conditions de formation des aldéhydes dans les vins. Relation et importance en rapport avec les phénomènes d'oxydation et les caractéristiques organoleptiques. **Bulletin de l'O.I.V.**, v.50, n.554, p.253–267, 1977.

BARROS, F. G. **Determinação condutométrica e colorimétrica de acidez volátil de vinagres e vinhos por injeção em fluxo**, Tese (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 97p, 1990.

BELITZ, H.; GROSCH, W. **Química de los alimentos**, 2ª ed, Editorial Acribia, S.A., Zaragoza (Spain), 1087p, 1997.

BIRSE, M. J. **The color of the red wine**. Tese (Doctorate of School of Agriculture, Food & Wine of Faculty of Sciences) - University of Adelaide, Austrália, 338p , 2007.

BLOCK, S. S. **Disinfection, Sterilization And Preservation**. 4.ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1481p, 1991.

BOULTON, R. B. A method for the assessment of copigmentation in red wines. Presented at the 47th **Annual Meeting of the American Society for Enology and Viticulture**, Reno, NV, June, 1996.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. Portaria nº 229 de 25 de outubro de **1988**. Aprova norma referente à “complementação dos Padrões de Identidade e Qualidade do Vinho”. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta>> Acesso em: 20 set. 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. Lei nº 10.970, de 12 de novembro de **2004**. Normas referentes à complementação dos padrões de identidade e qualidade do vinho e dos derivados da uva e do vinho. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>> Acesso em: 18 set. 2013.

BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. **Nutrition Reviews**, v.56, p.317-333, 1999.

BRESSAN, W.; CESAR, M. A.; FILHO, L. G. P. Antocianinas em uvas de variedades viníferas. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.23, n.11, p.1321-1326, nov. 1988.

BURIN, V. A. **Caracterização de clones da variedade Cabernet Sauvignon: uvas e vinhos de São Joaquim, Santa Catarina**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianopolis SC, 158p, 2010.

CABANIS, J. C. Ácidos orgánicos, sustancias minerales, vitaminas y lípidos. Cap.1. In: FLANZY, C. *Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos*. Madrid: Ediciones A. Madrid Vicente, Ediciones Mundi-Prensa. 1ª edición, 783p, 2000a.

CABANIS, J. C.; CABANIS, M. T. Tablas de composición. Cap.8. In: FLANZY, C. *Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos*. Madrid: Ediciones A. Madrid Vicente, Ediciones Mundi-Prensa. 1ª edición, 783p, 2000b.

CÂMARA, J. S.; ALVES, M. A.; MARQUES, J. C. Changes in volatile composition of Madeira wines during their oxidative ageing. **Analytica Chimica** . v.555, p.191-200, 2006.

CANO-LÓPEZ, A. M.; LÓPEZ-ROCA, J. M.; PARDO-MINGUEZ, F.; GÓMEZ PLAZA, E. Oak barrel maturation vs. micro-oxygenation: Effect on the formation of anthocyanin-derived pigments and wine color. **Food Chemistry**. v.119 p.191–195, 2010.

CASTILHOS, M. B. M.; DEL BIANCHI, V. L. Caracterização físico-química e sensorial de vinhos brancos da região noroeste de São Paulo. **HOLOS**, Ano 27, v.4, 2011.

CHIATTONI, P. V.; TORRES, L. M.; ZAMBIAZI, R. C. Application of ozone in industry of food. *Alimento & Nutrição - Brazilian Journal of Food and Nutrition*, Araraquara, v.19, n.3, p.341-349, 2008.

COTTRELL, T. Micro-oxygenation a modern tool for red wines. **Wine Bus**. Mon.v.11, p.12-16, 2004.

CLIFF, M. A.; KING, M. C.; SCHLOSSER, J. Anthocyanin, phenolic composition, colour measurement and sensory analysis of BC commercial red wines. **Food Research International**, v.40, p.92-100, 2007.

DALLAS, A.; RICARDO-DA-SILVA, J. M.; LAUREANO, O. Interactions of Oligomeric Procyanidins in Model Wine Solutions Containing Malvidin-3-Glucoside and Acetaldehyde. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.70, p.493-500, 1996.

DANIELEWICZ, J. C. Interaction of sulfur dioxide, polyphenols, and oxygen in a wine model system: Central role of iron and copper. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.58, p.53–60, 2007.

DARIAS-MARTÍN, J. Comparative study of methods for determination of titrable acidity in wine, **Journal of Food Composition and Analysis**, 16: 555, 2003.

DAVIES, A.; MAZZA, G. Copigmentation of simple and acylated anthocyanins with colorless phenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.41, p.716-720, 1993.

DE SOUSA, J.S.I. **Uvas para o Brasil**. Vol. 1, FEALQ, Piracicaba, 791p. 1996.

DELFINI, C.; COCITO, C; BONINO, M. Mecanismos bioquímicos et moleculares chez *Saccharomyces cerevisiae* impliqués dans la formation de quelques composés volatils dans les vins. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin** v.33, n.4, p.195-211, 1999.

DEZOTTI, M. C. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Ed. E-papers. v.5, 360p. 2008.

DIRNINGER, N.; SCHAEFFER, A. Évolution des alcools supérieurs et du méthanol dans les eaux-de-vie de fruits produits dans le Nord-Est de la France. **Cahier Scientifique**, n.126, p.7-15, 1990.

DURIGAN, A. J. N. **Influência da micro-oxigenação sobre as características cromáticas do vinho touriga nacional**. Dissertação (Graduação). Centro Federal de Educação Tecnológica, Bento Gonçalves, 53p. 2008.

EAGLESAT, Biblioteca digital. **Aplicações do ozônio na indústria de alimentos e agricultura**. Disponível em: <www.eaglesat.com.br/download/Ozonio_aplicacoes_gerais.doc> Acesso em: 30 set. 2013.

FERNÁNDEZ-PACHÓN, M. S.; VILLAÑO, D.; GARCÍA-PARRILLA, M. C. TRONCOSO, A. M. Antioxidant activity of wines and relation with their polyphenolic composition. **Analytica Chimica Acta** v.513, p.113–118, 2004.

FLANZY, C. **Enología: Fundamentos Científicos y Tecnológicos**. Madrid: Mundi-Prensa, 783p. 2000.

FRACASSO, D.; FUENTEFRIA, A.; TEIXEIRA, M. Avaliação toxicológica e quantificação de agentes antioxidantes em vinhos tintos comercializados no município de Concórdia, Santa Catarina. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.11, n.2, p.181-189, 2009.

FURTADO, A. M. S. **Avaliação da interação entre o tempo e a temperatura de estocagem sobre a composição química e a cor de vinhos submetidos à aeração**

durante a vida de prateleira secundária. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.78p. 2013.

GIOVANNINI, E. **Produção de uvas para vinho, suco e mesa.** Porto Alegre: Renascença, 364p, 1999.

GLORIES, Y. La couleur des vins rouges. **Connaissance Vigne Vin**, v.18, n.4, p.253-271, 1984.

GOMES, J. C.; OLIVEIRA, G.F. **Análises físico-químicas de alimentos.** 1ª Edição, Editora UFV. 303 p, 2011.

GÓMEZ-PLAZA, E.; GIL-MUÑOZ, R.; MARTÍNEZ-CUTILLAS, A. Multivariate classification of wines from seven clones of Monastrell grapes. **Food and Agriculture**. v.80, p.497–501, 2000.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, A. J.; SAUPE, A. **Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications**, Hardcover, 2º ed, 378p, 2000.

GRAHAM, D. M. Use of ozone for food processing. **Food Technology**. Chicago, v.51, n.6, p.72-75, 1997.

GREENE, A. K.; GUZEL-SEYDIM, Z. B.; SEYDIM, A. C. Chemical and physical properties of ozone. **In: Ozone in food processing**, 1st. Ed. Edited by O'DONNELL, C.; TIWARI, B. K.; CULLEN, P. J.; RICE, R. G. Blackwell Publishing, Cap. 3. p.19-32, 2012.

GUADALUPE, Z.; AYESTARÁN, B. Changes in the color components and phenolic content of red wines from *Vitis viníferas* L. cv. 'Tempranillo' during vinification and aging. **European Food Research and Technology**, v.228, p.29-38, 2008.

GUERRA, C. C. **Visita aos mistérios do vinho.** Associação Brasileira de Enologia. Disponível em: < <http://www.enologia.org.br/artigos?start=45>> Acesso em: 18 set. 2013.

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.

HASHIZUME, K.; SAMUTA, T. Green odorant cluster and their ability to cause a wine stemmy flavor. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.45, p.1333-1337, 1997.

HEREDIA, F. J.; FRANCIA-ARICHA, E. M.; RIVAS-GONZALO, J. C.; VICARIO, I. M.; SANTOS-BUELGA, C. Chromatic characterization of anthocyanins from red grape–I. pH effect. **Food Chemistry**, v.63, p.491-498, 1998.

HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I.; LORENZO, E. S.; 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.; LAPEÑA, A. C.; ESCUDERO, A.; ASTRAIN, J.; BARON, C.; PARDOL, I. Effect of micro-oxygenation on the evolution of aromatic compounds in wines: Malolactic fermentation and ageing in wood. **LWT-Food Science and Technology**, v.42, p.391–401, 2009.

HUANG, W. L.; LONGO, J. M.; PEVEAR, D. R. An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer. **Clays & Clay Miner.** v.41, p.162-177, 1993.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos** - 4ª Edição, 1ª Edição Digital. 1020p, 2008.

JACKMAN, R. L.; SMITH, J. L. Anthocyanins and betalains. In: HENDRY, G. A. F.; HOUGHTON, J. D. (Eds.) **Natural Food Colorants**. 2nd ed. Londres: Chapman & Hall, p.245-309, 1996.

JACKSON, R. S. **Wine science: Principles, practice and perception**. 2.ed. San Diego, C.A: Elsevier Academic Press, p.647, 2000.

JACKSON, R. S. **Wine Science: Principles, Practice, Perception**. San Diego, Third edition, Academic Press, 702p. 2008.

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

KASSARA, S. KENNEDY, J. A. Relationship between red wine grade and phenolics: tannin composition and size. **J. Agric. Food Chem.** v.59, p.8409-8412, 2011.

KECHINSKI, C. P. **Avaliação do uso de ozônio e de outros tratamentos alternativos para a conservação do mamão papaia (Carica papaya L.)** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 125p. 2007.

KELEBEK, H.; CANBAS, A.; SELLI, S.; SAUCIER, C.; JOUDES, M.; GLORIES, Y. Influence of different maceration times on the anthocyanins composition of wines made

from *Vitis vinifera* L. cvs. Bogazkere and Öküzgözü. **Journal of Food Engineering**, v.77, p.1012-1017, 2006.

KILMARTIN, P. A. The oxidation of red and white wines and its impact on wine aroma. **Chemistry in New Zealand**, v.73, p.18-22, 2009.

KIM, J. G.; YOUSEF, A. E.; CHISM, G. W. Use of ozone to inactivate microorganisms on lettuce. **Journal of Food Safety**, New Brunswick, v.19, p.17-34, 1999a.

KIM, J. G.; YOUSEF, A. E.; DAVE, S. A. Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: A review. **Journal of Food Protection**. v.62, p.1071-1087, 1999b.

LEE, D.; SWINNY, E.; ASENSTORFER, R.; JONES, G. Factors affecting the formation of red wine pigments A. Waterhouse, J.A. Kennedy (Eds.), Red wine color. Revealing the mysteries. ACS symposium series 886, American Chemical Society, Washington, p.125–142, 2004.

LONA, A. A. **Vinhos – Degustação, Elaboração e Serviço**. Porto Alegre: Editora Age Ltda, 151p, 1996.

MALACRIDA, C. R.; MOTTA, S. Compostos fenólicos totais e antocianinas em suco de uva. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v.25, n.4, p.659-664, out./dez. 2005.

MALACRIDA, C. R., MOTTA, S. Antocianinas em suco de uva: Composição e estabilidade. **Boletim CEPPA**. v.24, n.1, p.59-82, 2006.

MANFROI, L. **Avaliação do processo fermentativo e da composição de vinho Merlot elaborado com diferentes espécies de Saccharomyces, Oenococcus e Lactobacillus** Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 139p. 2002.

MANFROI, L.; MIELE, A.; RIZZON, L. A.; BARRADAS, B. I. N. Composição físico-química do vinho Cabernet Franc proveniente de videiras conduzidas no sistema lira aberta. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v.26, n.2, p.290-296, abr/jun. 2006.

MARAIS, J.; POOL, H. J. Effect of storage time and temperature on the volatile composition and quality of dry white table wines. **Vitis**. v.19, p.151–164, 1980.

MARKAKIS, P. Stability of anthocyanins in foods. In: MARKAKIS, P. (Ed.) Anthocyanins as food colors. New York: Academic Press, p.163-180, 1982.

MARTÍN, B.; ETIÉVANT, P. X.; LE QUÉRÉ, J. L.; SCHLICH, P. More clues about sensory impact of sotolon in some flor sherry wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** . v.40, p.475-478, 1992.

MAZZA, G.; FUKUMOTO L.; DELAQUIS, P.; GIRARD, B.; EWERT, B. Anthocyanins, phenolics, and color of Cabernet Franc, Merlot, and Pinot Noir wines from British Columbia. **Journal of agricultural and food chemistry**, v.47, n.10, p.4009-17, 1999.

MAZZOCHI, C. L.; IDE, G. M. Características de alguns vinhos produzidos em Santa Catarina. **Agropecuária Catarinense**, Florianópolis, v.7, n.3, p.17-19, 1994.

MEIRLAND, S.; PERNOT, N. Les phénomènes d'oxydation et de réduction en vinification. Comité Interprofessionnel du Vin de Champagne. 1992.

MIELE, A.; RIZZON, L. A.; ZANUS, M. **Avaliação Nacional de Vinhos – Safra 1993**. Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, v.28, n.2, p.161-169, 1994.

MIELE, A.; RIZZON, L. A.; ANDRADE, C. **Avaliação Nacional de Vinhos - Safra 2000: Características sensoriais e físico-químicas dos vinhos**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho. Comunicado técnico n.36, 8p. out./2000.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugars. **Analytical Chemistry**, v. 31, p.426-428, 1959.

MONAGAS, M.; BARTOLOMÉ, B.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C. Updated knowledge about the presence of phenolic compounds in wine. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 45, p.85–118, 2005.

MORAES, V.; LOCATELLI, C. Vinho: uma revisão sobre a composição química e benefícios à saúde. *Evidência*, Joaçaba v.10 n.1-2, p.57-68, jan/dez 2010.

NURGEI, 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. International Organization of Vine and Wine. **Compendium of international methods of wine and must analysis**. v.1, 496p. 2014.

OIV. International Organization of Vine and Wine. **Statistical Report on World Vitiviniculture 2013**. Disponível em: <<http://www.oiv.int/oiv/info/itstatsro?lang=it>>. Acesso em 20 set. 2013.

OLIVEIRA, C. M.; FERREIRA, A. C. S.; DE FREITAS, V.; SILVA, A. M. S. Oxidation mechanisms occurring in wines. **Food Research International**. v.44, p.1115-1126, 2011.

ORTEGA-HERAS, M.; RIVERO-PÉREZ, M. D.; PÉREZ-MAGARIÑO, S.; GONZÁLEZ-HUERTA, C.; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, M.L. Changes in the volatile composition of red wines during aging in oak barrels due to microoxygenation

treatment applied before malolactic fermentation. **European Food Research and Technology**, v. 226, p.1485–1493, 2008.

OUGH, C. S. **Tratado básico de enología**. Tradução por Concéptgion Llaguno Marchena e Maria Dolores Cabezudo Ibañez. Zaragoza: Acribia,. 232p. 1992.

PARISH, M.; WOLLAN, D.; PAUL, R. Micro-oxygenation- a review. **The Austr. New Zealand Grapegrower & Winemaker Annual Technical Issue** 438a, p.47-50, 2000.

PÉREZ-MAGARIÑO, S.; GONZÁLEZ-SAN JOSÉ, M.L. Evolution of Flavanols, Anthocyanins and their Derivatives during the Aging of Red Wines Elaborated from Grapes Harvested at Different Stages of Ripening. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p.1181-1189, 2004.

PEYNAUD, E. **Conhecer e trabalhar o vinho**. Lisboa: LTC-Editora Portuguesa de Livros Técnicos e Científicos, Lda. 345p. 1982.

PEYNAUD, E. **Enología practica. Conocimiento y elaboración del vino**. 2 ed. Madrid; Mundi-Prensa, 402p. 1984.

PEYNAUD, E. **The Taste of Wine**. 2nd ed.; Wiley: NewYork, 1996.

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

RECAMALES, A. F.; SAYAGO, A.; GONZÁLEZ-MIRET, M. L.; HERNANZ, D. The effect of time and storage conditions on the phenolic composition and colour of white wine. **Food Research International**, v.39, p.220-229, 2006.

RIBÉREAU-GAYON, J.; PEYNAUD, E.; RIBÉREAU-GAYON, A.; SUDRAUD, P. *Traité d'oenologie*. Paris: Sciences et techniques du vin. Simpson, R. F. Oxidative pinking in white wines. **Vitis**, v.16, p.286–294, 1977.

RIBEREAU-GAYON, J.; PEYNAUD, E.; SUDRAUD, P. E RIBEREAU-GAYON, P. **Analyse et controle des vins**. Editora Dunod. Paris, v.1, 1982.

RIBÉREAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D. **Handbook of Enology: The chemistry of wine stabilization and treatments**. Ed. Ribéreau-Gayon P., Wiley, Chichester, England. v.1, 2000.

RIBÉREAU-GAYON, P.; DUBOURDIEU, D.; DONÈCHE, B.; LONVAUD, A. **Tratado de enología. Tomo 1. Microbiología del vino. Vinificaciones**. 1ª ed. Buenos Aires: Hemisferio Sur. 636p. 2003a.

RIBÉREAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D. **Tratado de Enologia 2: Química del vino, estabilización y tratamientos**. Buenos Aires: Hemisferio Sur, 455p. 2003b.

RIBÉREAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D. **Handbook of enology - The chemistry of wine stabilization and treatments**, vol 2. Wiley, West Sussex, 2006.

RIZZON, L. A.; BRESSAN, W. **Relação álcool em peso/extrato seco reduzido dos vinhos tintos da cultivar Cabernet Franc**. ISSN 0101-9696, n.6, 3p. 1982.

RIZZON, L. A.; GATTO, N. M. **Características analíticas dos vinhos da Microrregião Homogênea Vinicultora de Caxias do Sul (MRH 311) – Análises clássicas**. EMBRAPA-CNPUV. Bento Gonçalves, 5p. 1987.

RIZZON, L. A.; ZANUZ, M. C.; MANFREDINI, S. **Como elaborar vinho de qualidade na pequena propriedade**. Bento Gonçalves: EMBRAPA-. CNPUV, 86p. 1994.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Extrato seco total de vinhos brasileiros: comparação de métodos analíticos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.26, n.2, p.297-300, 1996.

RIZZON, L. A.; MIELE, A.; MENEGUZZO, J.; ZANUZ, M. Efeito de três processos de vinificação sobre a composição química e a qualidade do vinho Cabernet franc. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.34, n.7, p.1285-1293, 1999.

RIZZON, L. A.; MIELE, A.; MENEGUZZO, J. Avaliação da uva cv. Isabel para a elaboração de vinho tinto. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** v.20. p.115-121, 2000.

RIZZON, L. A. MIELE, A. Concentração de ácido tartárico dos vinhos da serra gaúcha, **Ciência Rural**, v. 31, p.893, 2001.

RIZZON, L. A. MIELE, A. Avaliação da cv. Cabernet Sauvignon para elaboração de vinho tinto, **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v.22, n.1, p.192-198, maio-ago. 2002.

RIZZON, L. A. MIELE, A. Avaliação da cv. Merlot para elaboração de vinho tinto, **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v.23, p.156-161, dez. 2003.

RIZZON, L. A. **Metodologia para análise de vinho**. Embrapa informação tecnológica, 120p, 2010.

ROUSSIS, I.G.; LAMBROPOULOS, I.; TZIMAS, P. GKOU LIOTI, A.; MARINOS, V.; TSOUPEIS, D.; BOUTARIS, I. Antioxidant activities of some Greek wines and wine phenolic extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**. v.21 p.614–621, 2008.

SAMPAIO, J. M. L. I. **Desenvolvimento de um método para envelhecimento acelerado de um vinho engarrafado com diferentes tipos de vedantes**.

Dissertação de mestrado integrado em engenharia química. Universidade do Porto, 2008.

SANTOS, R. de B.; ROZA, C. R. da. Aplicação de Ozônio em Alimentos. **Higiene Alimentar**, v. 24, n. 190/191, p.88-94 nov/dez 2010.

SANTOS, M. **Análise cromática de vinhos tintos da variedade Cabernet Sauvignon do Rio Grande do Sul**. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Maria, 78p. 2011.

SCOPEL, G. **Características analíticas de vinhos Chardonnay e Riesling itálico do Rio Grande do Sul**. Trabalho de estágio apresentado como requisito à conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Viticultura e Enologia. Bento Gonçalves, RS. Agosto, 34p. 2005.

SILVA, R. N. Comparação de métodos para a determinação de açúcares redutores e totais em mel. **Ciênc. Technol. Aliment.** v.23, n.3, p.337-341, 2003.

SILVA, S. B.; LUVIELMO, M. M.; GEYER, M. C. PRA, I. Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. Semina: **Ciências Agrárias**, v.32, n.2, p.659-682, jul. 2011.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.16, p.144–153, 1965.

SINGLETON, V. L.; KRAMLING, T. E. Browning of white wines and an accelerating test for browning capacity. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.27, p.157–160, 1976.

SOMERS, T. C. The polymeric nature of wine pigments. **Phytochemistry**, v.10, p.2175-2186, 1971.

STAEHELIN, J.; HOLGNÉ, J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. **Environ. Sci. Technol.** v.19, p.1206-1213, 1985.

SUN, B., NEVES, A. C., FERNANDES, T. A., FERNANDES, A. L., MATEUS, N., DE FREITAS, V., LEANDRO, C. and SPRANGER, M. I. Evolution of phenolic composition of red wine during vinification and storage and its contribution to wine sensory properties and antioxidant activity. **J. Agric. Food Chem.** v.59, p.6550-6557, 2011.

TAPP, C.; RICE, R. G. Generation and control of ozone. In: O'DONNELL, C.; TIWARI, B. K.; CULLEN, P. J.; RICE, R. G. Ozone in food processing, 1st. Ed. Blackwell Publishing, Cap. 4. p.33-54. 2012.

TECCHIO, F. M. ; MIELE, A.; RIZZON, L. A. Características sensoriais do vinho Bordô. **Pesq. agropec. bras.** vol.42 n.6, p.897-899, 2007.

TRESSLER, D. K.; PEDERSON, C. S. Preservation of Grape Juice. li. Factors Controlling The Rate Of Deterioration Of Bottled Concord Juice. **Food Research** v.1, p.87, 1936.

USSEGLIO-TOMASSET, L. Química Enologica. Madrid: Mundi-Prensa. 400p. 1998.

UVIBRA. União Brasileira de Vitivinicultura. **Vitivinicultura Brasileira: Panorama 2012**. Disponível em: <<http://www.uvibra.com.br/pdf/Panorama%202012%20-%20Vitivinicultura%20Brasileira.pdf>>. Acesso em: 20 set. 2013.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, **Water Research**, v.37, n.7, p.1443-1467, 2003.

WATERHOUSE, A. L. Wine Phenolics. **In: Annals New York Academy of Sciences**. New York Academy of Sciences, New York, USA, 2002.

WROLSTAD, R. E. **Color and pigment analysis in fruit products**. Corvallis: **Oregon Agricultural Experimental Station**, 17p, 1976.

ZHAI, H.; DU, J.; GUAN, X.; QIAO, X.; PAN, Z. Cultivating and processing Technologies for wine grapes. Beijing: **China Agricultural Press**, 2001.

ZOECKLEIN, B. W., et al., **Wine analysis and production**, First Edition, New York: Chapman & Hall, 1995.

ZOECKLEIN, B., FUGELSANG, K., GUMP, B. H., NURY, F. S. **Wine production and wine analysis**. Chapman & Hall, New York, p.401–418, 1999.