

# OS COMPOSTOS ISOPRÉNICOS DA UVA E O SEU PAPEL NO AROMA VARIETAL DO VINHO

Determinados compostos presentes nas uvas são responsáveis pelo chamado aroma varietal dos vinhos. O termo “aroma varietal” não implica que cada casta tenha compostos voláteis específicos. De facto, um dado composto ou precursor aromático é, geralmente, encontrado nos mostos e vinhos de diferentes castas. O perfil aromático de cada casta é o resultado de uma combinação específica de vários compostos. De entre estes, os compostos terpénicos assumem um papel importante no aroma varietal dos vinhos, integrando um grupo químico mais vasto, designado compostos isoprénicos. A casta Moscatel destaca-se por apresentar uma elevada fração de compostos terpénicos na forma livre (cerca de 50%). Outros compostos relacionados com o aroma varietal dos vinhos são as pirazinas, os norisoprenóides e os tióis.

Paulo J.F. Cameira dos Santos<sup>1</sup>, Hélder Cunha<sup>2</sup>, Ricardo Franco-Duarte<sup>3</sup>, José António Couto<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária



<sup>2</sup> Casca Wines



<sup>3</sup> Centro de Biologia Molecular e Ambiental (CBMA), Escola de Ciências, Universidade do Minho



<sup>4</sup> Escola Superior de Biotecnologia, Universidade Católica Portuguesa



## 1. Introdução

O estudo dos aromas em Enologia clássica engloba quatro componentes, segundo Cardoso (2007)<sup>[1]</sup>: (1) aroma varietal; (2) aroma pré-fermentativo; (3) aroma fermentativo e (4) aroma pós-fermentativo.

Descrevem-se de seguida alguns elementos constitutivos de cada um desses componentes, segundo o mesmo autor:

**(1) Aroma varietal.** Componente diretamente associada à casta, ou seja, resulta de compostos que têm origem no bago de uva. Neste, a película surge como a principal fonte de compostos voláteis e dos seus precursores, que constituem o aroma varietal. Inclui os seguintes subgrupos:

- Compostos terpénicos;
- Tióis;
- Pirazinas;
- Norisoprenóides.

**(2) Aroma pré-fermentativo.** Componente que resulta das diversas operações mecânicas ou tecnológicas (incluindo enzimáticas) efetuadas antes do início do processo fermentativo. Inclui os seguintes subgrupos:

- Álcoois em C6;
- Aldeídos em C6.

**(3) Aroma fermentativo.** Resulta das fermentações alcoólica e malolática e das condições em que estas ocorrem (temperatura, estirpe microbiana, etc.). Inclui os seguintes subgrupos:

- Álcoois;
- Ésteres.

**(4) Aroma pós-fermentativo.** É aquele que se desenvolve ao longo da conservação e/ou envelhecimento do vinho como resultado de diversas reações bioquímicas e enzimáticas. Inclui os seguintes subgrupos:

- Fenóis;
- Lactonas.

Neste artigo abordaremos apenas o grupo (1), ou seja, aquele que se relaciona mais diretamente com o aroma varietal dos vinhos.

## 2. O aroma varietal

É importante conhecer os compostos aromáticos do vinho originários da uva, quais os mais relevantes, como são formados e qual a influência que, quer a viticultura, quer a enologia, têm na sua concentração no produto final. Nos últimos anos foram feitos grandes progressos na caracterização do perfil aromático dos vinhos, particularmente devido ao uso de métodos avançados de química analítica e dando ênfase à aplicação da análise sensorial.

### 2.1. Um pouco de química: o grande grupo dos compostos isoprénicos

Os compostos isoprénicos constituem um grande e importante grupo de compostos orgânicos presente tanto nos animais como nas plantas. Incluem substâncias aparentemente tão diversas como a borracha, a resina dos pinheiros, os óleos essenciais, a cânfora, os carotenos e os esteróis (como, por exemplo, o colesterol, as hormonas sexuais

dos mamíferos, as hormonas suprarrenais, os ácidos biliares, etc.). O que leva a incluir todos estes compostos num mesmo grupo químico é o facto de resultarem da condensação de unidades de isopreno (2-metil-1,3-butadieno), um hidrocarboneto insaturado em C5 (Figura 1). Note-se, no entanto, que nem todos eles têm um número de átomos de carbono múltiplo de 5, uma vez que durante o processo da sua síntese parte da cadeia de isopreno poder ter sido perdida ou transformada.

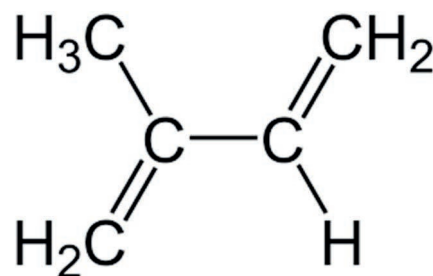


Figura 1 – Estrutura do isopreno.

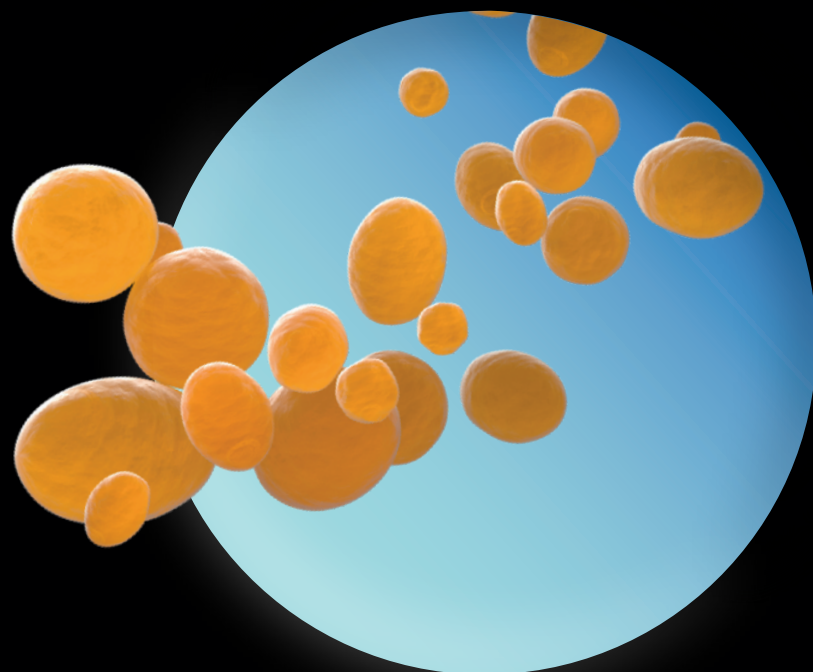
PUB



## Actimax *Regrowth*

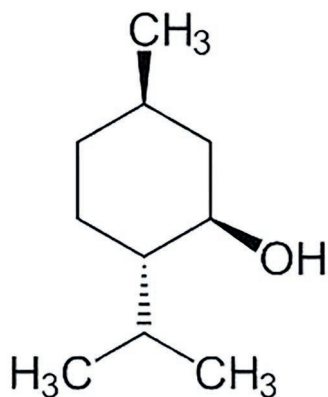
### Segurança e viabilidade durante a multiplicação das leveduras

Nutriente de última geração que combina fontes de azoto e fatores de crescimento específicos com quitosano fúngico.



Os compostos isoprénicos podem agrupar-se em 4 classes, a saber: terpenóides, esteroides, carotenóides e poli-isoprenos.

A destilação de material vegetal sob a ação do vapor de água liberta compostos designados por óleos essenciais, constituídos por substâncias contendo 5, 10, 15 e 20 átomos de carbono que se designam respetivamente por hemiterpenos, monoterpenos, sesquiterpenos e diterpenos. A designação de óleos essenciais não se relaciona com funções essenciais desempenhadas por esses compostos no metabolismo vegetal, mas do facto de eles serem voláteis e contribuírem para o aroma ou essência de certas plantas. Tais essências são sempre uma mistura de compostos, alguns de cadeia aberta, outros cíclicos, outros derivados variados. Na figura 2 apresenta-se a estrutura de um óleo essencial monoterpénico de natureza cíclica, o mentol.



**Figura 2** – Estrutura do mentol, também designado cânfora de hortelã-pimenta ou 5-metil-2-isopropilciclo-hexanol. Trata-se de um monoterpeno, de fórmula molecular  $C_{10}H_{19}OH$ , que apresenta cheiro a menta, encontrando-se nalguns óleos essenciais como por exemplo no óleo de hortelã-pimenta.

As resinas das coníferas também são misturas de terpenos, fundamentalmente diterpenos e triterpenos (contendo 20 e 30 átomos de carbono, respetivamente). A resina comercialmente mais importante, extraída dos pinheiros, é uma mistura complexa de onde se obtém, por destilação, a terebentina (monoterpenos) e uma fração volátil contendo ácidos resínicos.

Os terpenóides são importantes metabolitos secundários das plantas superiores, sendo uma classe de compostos extremamente diversos quimicamente, com um grande número de compostos conhecidos, estimado em mais de 40 000.

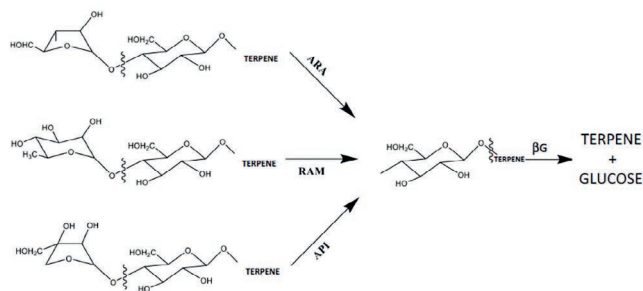
Monoterpenos e sesquiterpenos estão envolvidos na comunicação química entre plantas e outros organismos, funcionando como “atrativos”, “dissuasores” ou simplesmente para sinalização, tendo sido descobertas algumas relações fascinantes entre a produção de compostos voláteis pelas plantas, o ataque de herbívoros, e a atração de predadores naturais<sup>[2,3]</sup>.

Num estudo em macieiras, verificou-se que uma praga consumidora das suas folhas, constituída por larvas de mariposa, induziu a produção de níveis elevados de certos sesquiterpenos e monoterpenos, resultando num aroma capaz de atrair uma vespa predadora dessas larvas parasitas<sup>[4]</sup>.

É possível que algumas vias biossintéticas de terpenóides tenham funções semelhantes na videira. Cha *et al.* (2011)<sup>[5]</sup> mostraram que folhas de videira danificadas produziram uma mistura de terpenóides que alterou o comportamento da traça da uva *Paralobesia viteana*.

## 2.2. Os terpenos do mosto e os terpenos do vinho

Os terpenos estão entre os compostos varietais mais estudados em *Vitis vinifera*. Há cerca de 40 terpenos identificados nas uvas, tais como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas ou ésteres. Os compostos desta família são em grande parte responsáveis por aromas florais, mas também frutados e resínicos ( $\alpha$ -terpineno, p-cimeno, mirceeno, e farnesol). Alguns dos mais odoríferos são os álcoois monoterpénicos, nomeadamente o linalol,  $\alpha$ -terpineol, nerol, geraniol e citronelol (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006)<sup>[6]</sup>. Uma fração significativa dos monoterpenos está presente nas uvas na forma ligada, ou seja, na forma de glicosídeos conjugados não voláteis. Trata-se, portanto, de terpenos esterificados com uma molécula de açúcar, geralmente a glicose, podendo também ser a galactose, açúcares raros como a apiose e dissacarídeos. A hidrólise

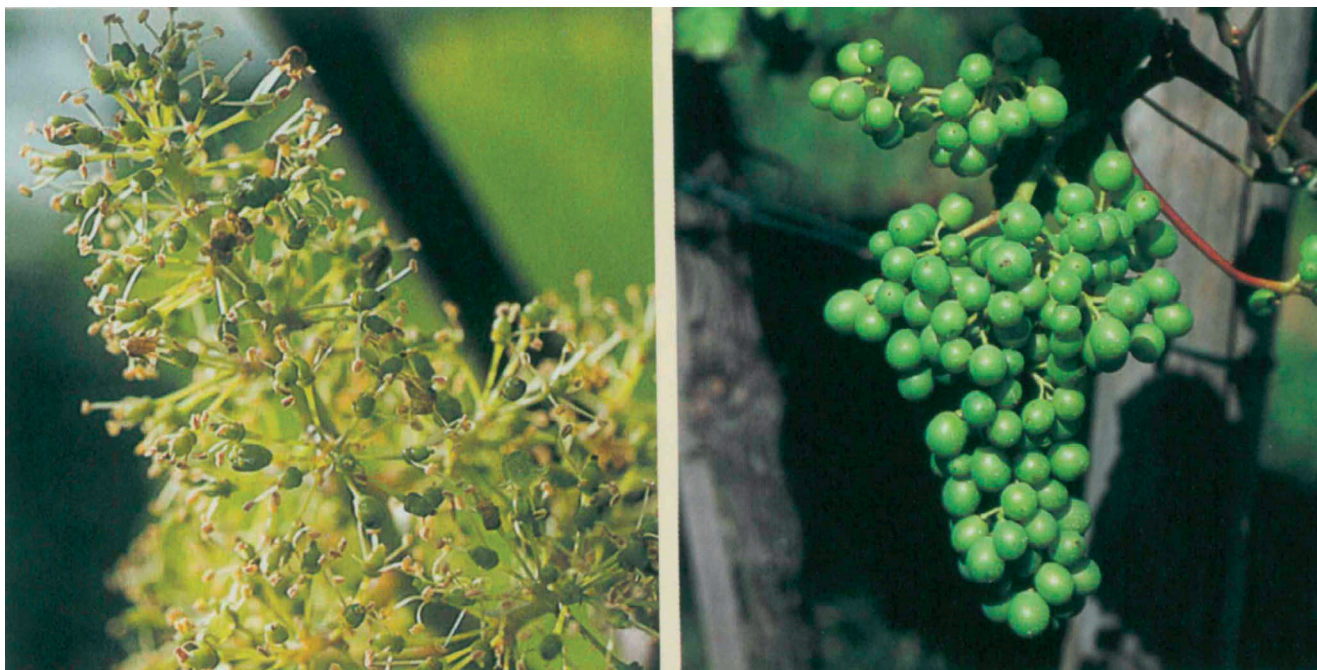


**Figura 3** – Esquema das reações envolvidas na hidrólise dos aromas no vinho, pela intervenção de uma enzima designada  $\beta$ -glucanase (representada por  $\beta$ G).

destes compostos durante a fermentação e o armazenamento do vinho (Figura 3) origina monoterpenos livres, os quais são aromaticamente ativos<sup>[6]</sup>. Assim, é possível encontrar grandes diferenças entre a composição terpénica dos mostos e dos vinhos (Cordonnier & Bayonove, 1974)<sup>[7]</sup>, notadas nas provas de análise sensorial comparativa, bem como através da análise de composição química. Como conclusão lógica, tem-se que o perfil aromático dos vinhos é mais complexo do que o dos mostos que lhes deram origem.

No início da maturação do bago (ou seja, no estado fenológico a seguir ao vingamento – ver Figura 4), todos os compostos terpénicos estão ligados a açúcares (o bago verde não tem cheiro), sendo que alguns se vão libertando ao longo da maturação<sup>[8]</sup>, através do já referido mecanismo da hidrólise. Na altura da vindima, estes precursores de natureza glucídica constituem uma reserva estimada em três a dez vezes o quantitativo dos terpenos livres da uva. Estão sobretudo localizados nas películas e é, do ponto de vista enológico, interessante favorecer a sua passagem para a fase líquida (através de maceração pelicular pré-fermentativa) e subsequente transformação em aromas livres, pelas enzimas endógenas presentes na uva. A utilização de preparações enzimáticas exógenas pode facilitar este processo. Certas estirpes de *Saccharomyces cerevisiae*, assim como de leveduras não-*Saccharomyces*, apresentam atividade  $\beta$ -glicosídica relativamente intensa, ou seja, têm capacidade para libertar terpenos, e por isso são designadas *leveduras aromáticas*.

Existem relatos de que a intensidade aromática do mosto aumenta ao longo do tratamento mecânico



**Figura 4** – Dois estados fenológicos de *Vitis vinifera* (segundo A. Baggiolini): à esquerda: **estado I** – Floração; à direita: **estado K** – Bago de ervilha.

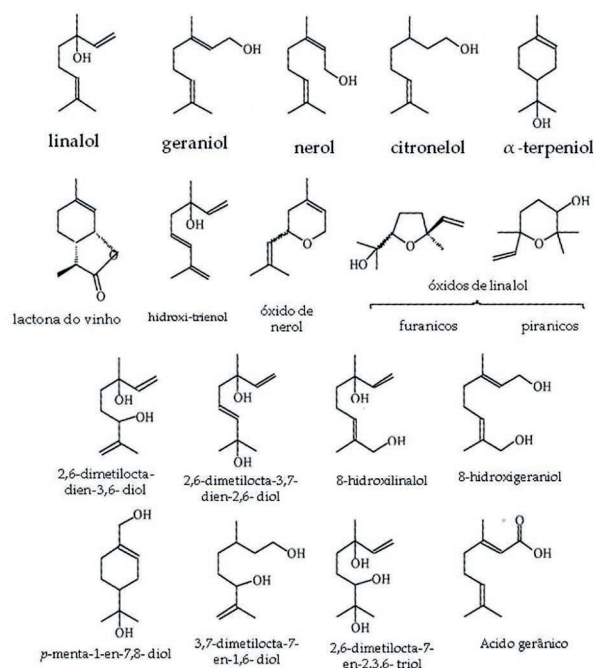
da vindima (esmagamento, prensagem, etc.), à medida que mais terpenos ligados se vão libertando por via enzimática.

### 2.3. Castas terpénicas – Moscatel e outras

Embora os monoterpénos estejam presentes na maioria das uvas e vinhos, são particularmente prevalentes em certas castas como a Moscatel, Riesling, Gewurtztraminer e nas castas portuguesas Fernão Pires e Loureiro. Nas castas tintas, estes compostos encontram-se, por vezes, abaixo do seu limiar de perceção olfativa (LPO), não tendo papel de grande relevo no seu aroma.

A título de exemplo, a Tabela I apresenta os teores de terpenos existentes nos mostos de diferentes uvas da casta Moscatel e de outras castas terpénicas. Na Figura 5 estão representadas as estruturas químicas de alguns destes compostos.

Existem trabalhos nacionais dedicados ao estudo do aroma de castas autóctones e de outras plantas no nosso país. Por exemplo, Jesus *et al.* (2017)<sup>[10]</sup>, avaliaram o potencial da casta Moscatel Roxo para ser utilizada na vinificação de vinhos Moscatel do Douro. Para tal, vinhos desta casta foram sensorialmente e quimicamente comparados com vinhos de Moscatel Branco a “*petit grains*”. Foram encon-



**Figura 5** – Estruturas de alguns compostos monoterpénicos das uvas e dos vinhos oriundos de castas terpénicas.

tradas algumas diferenças na composição terpénica destas castas, sendo de assinalar níveis relativamente elevados de óxido de rosa e nerol nos vinhos de Moscatel Roxo, enquanto os vinhos de Moscatel Branco “*a petit grains*” se destacaram pelos níveis

**Tabela 1** – Terpenos existentes nos mostos de diferentes uvas de casta Moscatel e de outras castas aromáticas (Teores máximos em mg/L – segundo Ribéreau-Gayon *et al.*<sup>[9]</sup>)

Castas	Óxidos de linalol	Terpeniol	Linalol	Geraniol	Nerol	Terpenos totais
Moscatel de Alexandria	578	117	815	1059	151	2720
Moscatel de Frontignan	1228	145	846	702	405	3326
Moscatel Saint-Valier	522	140	1506	441	46	2655
Moscatel Itália	199	53	638	205	32	1127
Moscatel de Hamburgo	713	114	489	618	447	2381
Moscatel Ottonel	449	30	596	209	47	1331
Rieseling	72	42	92	45	17	268
Muller-Thurgau	-	8	30	65	-	103
Gewurtztraminer	80	19	134	150	37	420
Sylvaner	-	29	32	38	-	99

de linalol e  $\alpha$ -terpineol. Rocha *et al.* (2007)<sup>[11]</sup> identificaram 56 monoterpenoides na casta Fernão Pires, dos quais 20 foram encontrados pela primeira vez em *Vitis vinifera*, tal como o borneol (odor a cânfora) e o safranal (odor a açafreão). A generalidade dos compostos encontrados está associada a descritores aromáticos florais e exibe LPO bastante baixos (da ordem de poucos ng/L).

As uvas tintas também contêm terpenóides e outros aromas varietais como os sesquiterpenóides. Estes compostos estão normalmente associados a descritores de aromas a especiarias e a madeira. Estudos realizados sobre a casta tinta portuguesa Baga permitiram identificar a presença de uma grande variedade de sesquiterpenóides (Coelho *et al.*, 2006)<sup>[12]</sup>.

#### 2.4. Outros componentes do aroma varietal

Outro conjunto de compostos identificados no aroma varietal das castas tintas é o dos noriso-

prenóides em  $C_{13}$ , que são compostos derivados dos carotenóides. Dentro deste grupo, os compostos encontrados com maior frequência são o  $\beta$ -damascenona, apresentando um aroma a frutos exóticos e compota de maçã, e o  $\beta$ -ionona, com aroma a violeta. Os norisoprenóides em  $C_{13}$  podem ocorrer na uva na forma livre ou na forma de derivados glicosilados, consoante o estado de maturação da uva. A casta Syrah é particularmente rica nestes compostos. Na casta Baga também já foram identificados 7 norisoprenóides<sup>[1]</sup>.

As pirazinas e as metoxipirazinas são outros exemplos de aromas varietais presentes em castas tintas, nomeadamente as Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc e, com menor relevância, a Merlot. São uvas que apresentam teores relativamente elevados de metoxipirazinas, em particular, de 2-metoxi-3-isobutilpirazina. Este composto apresenta um descritor de aroma a pimento (Figura 6) e tem um baixo LPO. Um teor elevado destes compostos é um

PUB



**CEVAQOE**  
LABORATÓRIO, INVESTIGAÇÃO E DESENVOLVIMENTO



A SUA  
REFERÊNCIA  
PARA O  
ENGARRAFAMENTO



O engarraamento dos vinhos é o último ato enológico da concretização da apresentação dos vinhos ao consumidor.

As alterações organoléticas, as fugas e a alteração da limpidez das garrafas de vinho prejudicam a sua comercialização.

O Laboratório CEVAQOE pode colaborar na prevenção dos riscos, na definição das causas dos defeitos e na implementação das medidas corretivas necessárias.

#### O LABORATÓRIO CEVAQOE ESTÁ HABILITADO PARA:

- Realizar cadernos de encargos de compras
- Colaborar na definição das vossas necessidades técnicas
- Controlar as garrafas e as rolhas antes da utilização
- Pesquisar as causas dos incidentes
- Ajudar a encontrar soluções

#### ANÁLISES DE APOIO:

- Análise das garrafas: dimensões, volume, pesquisa de defeitos
- Análise das rolhas: parâmetros físicos, mecânicos, sensoriais, químicos e de cromatografia
- Peritagem sobre defeitos
- Auditoria in situ
- Controlos ambientais

Fale conosco:  
T. +351 227 455 691  
E-mail: geral@cevaqoe.pt

Morada:  
Rua dos Eucaliptos, nº9  
4535-311 Paços de Brandão Portugal

www.cevaqoe.pt



**Figura 6** – O aroma dos pimentos (*Capsicum* sp.) é dominado por metoxipirazinás.

indicador de má maturação, que os enólogos descrevem como aroma “herbáceo”.

Os tióis voláteis ou mercaptanos – compostos de enxofre voláteis de cadeia longa, representados por 4-mercapto-4-metil-2-pentanona (4-MMP), 4-mercapto-4-metil-2-pentanol (4-MMPOH), 3-mercapto-1-hexanol (3-MH) e acetato de 3-mercaptohexilo (3-MHA), desempenham um papel importante no aroma de vinhos provenientes de algumas castas brancas, em especial de Sauvignon Blanc (Dubourdieu *et al.*, 2006)<sup>[3]</sup>. Estão associados a características aromáticas descritas como bucho, toranja, maracujá e casca de citrinos. O 4-MMP também está presente em vinhos das castas Gewurztraminer, Riesling, Colombard, Semillon, Cabernet Sauvignon e Merlot.

### 3. Conclusões

O *aroma varietal* do vinho depende da interação de vários compostos aromáticos, sendo aceite que o

“*terroir*” e as práticas vitícolas têm uma grande influência na sua composição e, conseqüentemente, na qualidade sensorial. Os fatores apontados mais relevantes são o tipo de solo, o clima, a exposição solar, sistemas de condução da vinha, fertilização em azoto e o *stress* hídrico. O *aroma global* do vinho depende também da libertação de compostos aromáticos dos seus precursores inodoros durante a fermentação e da maturação do vinho. Neste artigo, abordámos apenas o aroma varietal, mas a compreensão dos mecanismos pelos quais as práticas vitícolas, a vinificação e as condições de armazenamento influenciam a formação de compostos aromáticos é essencial para o desenvolvimento de estratégias de produção de vinhos com atributos sensoriais especialmente desenhados para atingir os mercados-alvo. 🍷

### Referências Bibliográficas

- [1] Cardoso, A.D. (2007). O vinho – da uva à garrafa. Ancora Editora, Lisboa. ISBN 978-972-708-28-1.
- [2] Chizzola, R. (2013). Regular monoterpenes and sesquiterpenes (essential oils). In: Ramawat, K.G. and Merillon, J.M. (eds). *Natural products* (Springer: Berlin Heidelberg, Germany), pp. 2973–3008.
- [3] Dunlevy, J.D.; Kalua, C.M.; Keyzers, R.A. & Boss, P.K. (2009). The production of flavour & aroma compounds in grape berries. In: Roubelakis-Angelakis, K.A. (ed). *Grapevine molecular physiology & biotechnology*, 2<sup>nd</sup> edn (Springer: Dordrecht, The Netherlands) pp. 293–340.
- [4] Suckling, D.M.; Twidle, A.M.; Gibb, A.R.; Manning, L.M.; Mitchell, V.J.; Sullivan, T.E.S.; Wee, S.L. & El-Sayed, A.M. (2012). Volatiles from apple trees infested with light brown apple moth larvae attract the parasitoid *Dolichogenidia tasmanica*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **60**:9562–9566.
- [5] Cha, D.H.; Linn, C.E.; Teal, P.E.A.; Zhang, A.; Roelofs, W.L. & Loeb, G.M. (2011). Eavesdropping on plant volatiles by a specialist moth: significance of ratio and concentration. *PLoS ONE*, **6**(2):e17033.
- [6] Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A. & Dubourdieu, D. (2006). *Handbook of Enology, Volume 2: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments*. John Wiley & Sons, London.
- [7] Cordonnier, R. & Bayonove, C. (1974). *Mise en evidence*

dans la baie de raisin, variété Muscat d'Alexandrie, de monoterpènes liés, révélables par une ou plusieurs enzymes du fruit. *CR Acad Sci Paris*, **278**:3387–3390.

[8] Navarre, C. (1997). *Enologia – Técnicas de produção do vinho*. Publicações Europa-América. Mem Martins. ISBN 972-1-04297-8.

[9] Ribéreau-Gayon, P.; Boidron, J.N. & Terrier, A. (1975). Aroma of Muscat grape varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **23**(6):1042–1047. DOI: 10.1021/jf60202a050.

[10] Jesus, D.; Campos, F.M.; Ferreira, M & Couto, J.A. (2017). Characterization of the aroma and colour profiles of fortified Muscat wines: comparison of Muscat Blanc “à petit grains” grape variety with Red Muscat. *European Food Research Technology*, **243**:1277–1285.

[11] Rocha, S.M.; Coelho, E.; Zrostlíková, J.; Delgadillo, I. & Coimbra, M.A. (2007). Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry of monoterpenoids as a powerful tool for grape origin traceability. *J. Chromatogr. A*, **1161**:292–299.

[12] Coelho, E.; Rocha, S.M.; Delgadillo, I. & Coimbra, M.A. (2006). Headspace-SPME applied to varietal volatile components evolution during *Vitis vinifera* L. cv. ‘Baga’ ripening. *Anal. Chim. Acta*, **563**:204–214.

[13] Dubourdieu, D.; Tominaga, T.; Masneuf, I.; Peyrot des Gachons, C. & Murat, M.L. (2006). The role of yeasts in grape flavor development during fermentation: The example of Sauvignon blanc. *Am. J. Enol. Vitic.*, **57**:81–88.

PUB

# SAIFERM<sup>®</sup> VERSATIS WHITE & FRUITY

(BRANCOS)

(TINTOS E ROSADOS)

LEVEDURAS na forma LÍQUIDA  
de elevada expressão qualitativa

Fáceis de usar, fáceis de aplicar!!!

