



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Tuany Yuri Kuboyama Nogueira

Vinho tinto de BRS Violeta jovem e envelhecido com carvalho  
granulado de duas origens: evolução dos compostos fenólicos,  
cor e atividade antioxidante

São José do Rio Preto  
2017

Tuany Yuri Kuboyama Nogueira

Vinho tinto de BRS Violeta jovem e envelhecido com carvalho  
granulado de duas origens: evolução dos compostos fenólicos,  
cor e atividade antioxidante

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração Ciência e Tecnologia de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CNPq

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Ellen Silva Lago Vanzela

Co-orientador: Prof. Dr. Roberto da Silva

Co-orientador: Prof Dr. Isidro Herмосín Gutiérrez

São José do Rio Preto  
2017

Nogueira, Tuany Yuri Kuboyama.

Vinho tinto de BRS Violeta jovem e envelhecido com carvalho  
granulado de duas origens : evolução dos compostos fenólicos, cor e  
atividade antioxidante / Tuany Yuri Kuboyama Nogueira. -- São José do  
Rio Preto, 2017

105 f.: il., tabs.

Orientador: Ellen Silva Lago Vanzela

Coorientador: Roberto da Silva

Coorientador: Isidro Hermosín Gutiérrez

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio  
de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Vinho e vinificação - Química.  
3. Frutas – Subprodutos. 4. Fenóis. 5. Antocianina. 6. Antioxidantes.  
I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de  
Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 663.2

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE  
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Tuany Yuri Kuboyama Nogueira

Vinho tinto de BRS Violeta jovem e envelhecido com carvalho  
granulado de duas origens: evolução dos compostos fenólicos,  
cor e atividade antioxidante

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

COMISSÃO JULGADORA

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ellen Silva Lago Vanzela  
UNESP – São José do Rio Preto  
Orientadora

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Natália Soares Janzantti  
UNESP – São José do Rio Preto

---

Prof. Dr. Suzana Lucy Nixdorf  
Universidade Estadual de Londrina – Londrina

São José do Rio Preto/SP  
30 de março de 2017

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, que ilumina minha vida e me deu força para conquistar mais esta etapa.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ellen da Silva Lago Vanzela pela orientação, incentivo, paciência e oportunidade, além do ensinamento que pude aprender durante estes anos de Mestrado.

Aos professores co-orientadores Prof. Dr. Roberto da Silva e Prof. Dr. Isidro Herмосín Gutiérrez, pelos ensinamentos e apoios, que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao (CNPq), pela concessão da bolsa de Mestrado.

À Vinícola Góes (São Roque), por ceder gentilmente às amostras utilizadas no trabalho, em especial ao Fernando Góes por toda a assistência.

Aos membros da banca, por terem aceitado participar da defesa da minha dissertação, contribuindo para a melhoria do trabalho por meio de sugestões valiosas.

Aos meus pais, Rosângela e Carlos, por sempre estarem presentes em todo o trajeto da minha caminhada, não deixando faltar amor, incentivo, carinho, apoio, compreensão, dedicação, confiança e, sobretudo, por sempre acreditarem na minha vitória.

À toda minha família, em especial ao meu irmão Danilo, minhas avós Clarice e Dalva, meu tio Rogério (Róger), e minha cunhada Gabi, por sempre se fazerem presentes mesmo com a distância.

À minha melhor amiga, DA-SILVA, G. F. A., por todo apoio, paciência, compreensão, incentivo, amizade, companheirismo e irmandade.

Às amigas do Laboratório de Processamento de Frutas e Hortaliças, Anauana, Carol, Patrícia, Thaís, Yara, e em especial a Iasnaia, pela paciência, parceria e ensinamento nas análises.

Aos amigos Verônica, Josué, Marianny e Mateus, pelos momentos de descontração e amizade.

Aos professores do Departamento de Engenharia e Ciência de Alimentos, e em especial Cida e Javier, por disponibilizarem as B.O.D.s, uma vez que, sem estas o trabalho não seria realizado, e ao professor Vanildo por disponibilizar o destilador.

À todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho Maurício, Sidnei, Ana Lúcia, Liliane, Laís, Ana Maria, Mariana, Arturo, Guilherme, em especial Diego por toda paciência e amparo.

Aos técnicos Ginaldo e Luís Carlos, por todo apoio e auxílio.

À todos que mesmo de longe, contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) tem se destacado devido ao elevado conteúdo de compostos fenólicos (CF) e ao potencial para elaboração de sucos e vinhos. A composição fenólica desta uva instigou o estudo sobre os efeitos do tratamento de seu vinho jovem com carvalho granulado (3 g/L) de duas origens (francesa e americana), a 15°C por 30 dias. Assim como o estudo do efeito do armazenamento (180 dias), a 16°C, 25°C e 50°C, sobre os CF totais, antocianinas totais (AT) e poliméricas (AP), atividade antioxidante (AA) e parâmetros de cor destes vinhos tratados. Ao final do período de armazenamento, observou-se que os vinhos controle e os tratados com carvalho apresentaram comportamento muito similar com relação à evolução de CF, mostrando-se muito estáveis frente todas as temperaturas testadas, enquanto perdas significativas de AA foram observadas nos vinhos armazenados a 50°C acompanhado de elevação dos percentuais de AP. O modelo cinético de degradação de AT foi assumido como de primeira ordem e os tempos de meia vida ( $t_{1/2}$ ) diminuíram à medida que a temperatura de armazenamento foi aumentada para todos os vinhos, sendo encontrado valor superior para o vinho tratado com carvalho francês. Por meio da equação de Arrhenius foi observado a necessidade de uma energia de ativação superior para os vinhos tratados, quando comparado ao vinho controle, para que as reações de degradação das AT ocorram. A AA e a evolução da cor dos vinhos tratados apresentaram discreta diferença quando comparadas entre si, sendo que o tratado com carvalho francês apresentou valores superiores de AA e uma menor tendência de alterar sua tonalidade de cor violeta púrpura (característica de vinhos jovens) para vermelho-alaranjada (característica de vinhos envelhecidos).

Palavras-chave: Uva BRS Violeta. Vinho. Carvalho. Compostos fenólicos. Atividade antioxidante.

## ABSTRACT

BRS Violeta Grape (BRS Rúbea x IAC 1398-21) has been featured due to its elevated composition on phenolic compounds, and its potential to the elaboration of grape juice and wines. Its phenolic composition has instigated this study about the effects of French and American grained oak (3.00 g/L) into young wine at 15°C for 30 days, as well as the study on the effects of storage (180 days) at 16°C, 25°C, and 50°C over the total phenolic compounds, total and polymeric anthocyanins, antioxidant activity, and colour parameters of the treated wines. After the storage period, it was observed a similar behavior on the evolution of phenolic compounds between the control and treated wines. They were stable in all the temperatures evaluated, whereas the antioxidant activity was significantly reduced at 50°C, accomplished by the increase of polymeric anthocyanin percentual. The kinetics model of total anthocyanin degradation was adopted as a first order reaction, and the half-life time ( $t_{1/2}$ ) decreased according to the increasing of temperature for all wines. It was observed a higher half-life time for French oak treated wine. By means of the Arrhenius equation the need for a higher activation energy was observed so that the degradation reactions of TA occur in the treated wines when compared to the control wine. The AA and the colour evolution were slightly different among treated wines. French oak treated wine presented higher values of antioxidant activity, and less susceptibility to change its shade from purple violet (typical for young wines) to orange / brick red (typical for aged wines).

Keywords: BRS Violeta grape. Wine. Oak. Phenolic compounds. Antioxidant activity.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Genealogia da cultivar BRS Violeta .....	18
Figura 2. Ilustração dos cachos e polpa da cultivar BRS Violeta .....	19
Figura 3. Estrutura química da antocianina 3,5-diglicosilada e do ácido predominante nas antocianinas aciladas (ácido <i>p</i> -cumárico).....	21
Figura 4. Exemplificação de um tipo de estilbeno presente na uva BRS Violeta .....	25
Figura 5. Forma estrutural da uma proantocianidinas .....	26
Figura 6. Suplementos de madeira de carvalho de diferentes tamanhos e formas...	33
Figura 7. Carvalho granulado não tostado francês (A) e americano (B) .....	40
Figura 8. Uvas BRS Violeta utilizadas para a elaboração do vinho jovem .....	40
Figura 9. Etapa de desengace e esmagamento da uva BRS Violeta para obtenção do mosto.....	41
Figura 10. Etapa de sulfitação do mosto em tanque de aço inoxidável .....	42
Figura 11. Fluxograma das principais etapas do tratamento do vinho BRS Violeta com carvalhos francês e americano e do seu posterior armazenamento durante 180 dias por diferentes temperaturas.....	47
Figura 12. Vinhos tintos jovens de BRS Violeta logo após o tratamento com carvalho: A, vinho tratado com carvalho americano; B, vinho controle; e, C, vinho tratado com carvalho francês .....	62
Figura 13. Evolução dos compostos fenólicos totais (%) para os vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (A) e com carvalho granulado americano (B), sendo os valores de ambos comparados com o vinho controle nas diferentes temperaturas (● 16°C, ■ 25°C, ▲ 50°C) .....	63
Figura 14. Evolução das antocianinas totais (%) para os vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (A) e com carvalho granulado americano (B), sendo os valores de ambos comparados com o vinho controle nas diferentes temperaturas (● 16°C, ■ 25°C, ▲ 50°C) .....	66
Figura 15. Evolução das antocianinas poliméricas (%) para os vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (A) e com carvalho granulado americano (B), sendo os valores de ambos comparados com o vinho controle nas diferentes temperaturas (● 16°C, ■ 25°C, ▲ 50°C) .....	68
Figura 16. Evolução da atividade antioxidante DPPH (%) para os vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (A) e com carvalho granulado	

americano (B), sendo os valores de ambos comparados com o vinho controle nas diferentes temperaturas (● 16°C, ■ 25°C, ▲ 50°C) .....	72
Figura 17. Evolução da atividade antioxidante por FRAP (%) para os vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (A) e com carvalho granulado americano (B), sendo os valores de ambos comparados com o vinho controle nas diferentes temperaturas (● 16°C, ■ 25°C, ▲ 50°C) .....	74
Figura 18. Evolução da luminosidade (L*) para os vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (A) e com carvalho granulado americano (B), sendo os valores de ambos comparados com o vinho controle nas diferentes temperaturas (● 16°C, ■ 25°C, ▲ 50°C) .....	78
Figura 19. Evolução da saturação (C*) para os vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (A) e com carvalho granulado americano (B), sendo os valores de ambos comparados com o vinho controle nas diferentes temperaturas (● 16°C, ■ 25°C, ▲ 50°C) .....	79
Figura 20. Evolução do Hue° para os vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (A) e com carvalho granulado americano (B), sendo os valores de ambos comparados com o vinho controle nas diferentes temperaturas (● 16°C, ■ 25°C, ▲ 50°C) .....	80
Figura 21. Cinética de degradação de antocianinas presentes nos vinhos controle durante o período de armazenamento sob diferentes temperaturas .....	103
Figura 22. Cinética de degradação de antocianinas presentes nos vinhos tratados com carvalho francês durante o período de armazenamento sob diferentes temperaturas .....	103
Figura 23. Cinética de degradação de antocianinas presentes nos vinhos tratados com carvalho americano durante o período de armazenamento sob diferentes temperaturas .....	104
Figura 24. Dependência da constante de velocidade (k) com a temperatura para o desaparecimento de antocianinas totais durante o armazenamento dos vinhos controles .....	104
Figura 25. Dependência da constante de velocidade (k) com a temperatura para o desaparecimento de antocianinas totais durante o armazenamento dos vinhos tratados com carvalho francês .....	105
Figura 26. Dependência da constante de velocidade (k) com a temperatura para o desaparecimento de antocianinas totais durante o armazenamento dos vinhos tratados com carvalho americano .....	105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estrutura química das antocianidinas (forma de cátion flavílio) da uva BRS Violeta. ....	20
Tabela 2. Estrutura química dos flavonóis (agliconas) encontrados na uva BRS Violeta. ....	22
Tabela 3. Estrutura química dos derivados do ácido hidroxicinâmicos na uva BRS Violeta. ....	24
Tabela 4. Estrutura dos principais flavan-3-óis encontrados nas uvas.....	26
Tabela 5. Caracterização química parcial da uva BRS Violeta. ....	51
Tabela 6. Determinações analíticas convencionais dos vinhos jovens de BRS Violeta (média $\pm$ desvio-padrão) (n = 3). ....	54
Tabela 7. Compostos fenólicos totais (CFT), antocianinas totais (AT) e poliméricas (AP) e, parâmetros de cor dos vinhos jovens antes e após o tratamento com dois tipos de carvalho granulado (francês e americano).....	58
Tabela 8. Parâmetros de cinética de degradação e energia de ativação ( $E_a$ ) de antocianinas a 16, 25 e 50°C por 180 dias.....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS

Cy	Cianidina
Dp	Delfinidina
Mv	Malvidina
Pn	Peonidina
Pt	Petunidina
Q	Quercetina
I	Isoramnetina
M	Miricetina
L	Laricitrina
S	Siringetina
Cc	(+)-catequina
E	(-)-epicatequina
ECG	(-)-galato-3-epicatequina
GC	(+)-galocatequina
EGC	(-)-epigalocatequina
GCG	(+)-galato-3-galocatequina
EGCG	(-)-galato-3-epigalocatequina
DAHC	Derivados do ácido hidróxicinâmico
C	Vinho controle
F	Vinho tratado com carvalho francês
A	Vinho tratado com carvalho americano
CFT	Compostos fenólicos totais
AT	Antocianinas totais
AP	Antocianinas poliméricas
AA	Atividade antioxidante
k	Cinética de degradação térmica
t <sub>1/2</sub>	Tempo de meia-vida
Ea	Energia de ativação
pH	Potencial hidrogeniônico
ES	Extrato seco
STT	Sólidos solúveis totais
ATT	Acidez total titulável

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS .....	15
2.1 Objetivo geral .....	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
3.1 Uvas e vinhos: Breve panorama no Brasil e no Estado de São Paulo .....	16
3.2 Uva BRS Violeta .....	18
3.2.1 <i>Antocianinas</i> .....	20
3.2.2 <i>Flavonóis</i> .....	21
3.2.3 <i>Derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC) e estilbenos</i> .....	23
3.2.4 <i>Flavan-3-óis monômeros e dímeros e proantocianidinas</i> .....	25
3.3 Influência do tratamento com carvalho sobre os compostos fenólicos de vinhos tintos .....	27
3.3.1. <i>Origem e espécie botânica do carvalho</i> .....	30
3.3.2. <i>Secagem e tostagem</i> .....	32
3.3.3. <i>Dimensões dos pedaços de carvalho</i> .....	33
3.3.4 <i>Doses e tempo de contato</i> .....	34
3.4 Estabilidade das antocianinas e da cor de vinhos tintos em função da composição fenólica das uvas: comparação entre uvas viníferas e não viníferas.....	35
4. MATERIAL E MÉTODOS .....	39
4.1 Materiais.....	39
4.1.1 <i>Matéria-prima: Uva BRS Violeta</i> .....	39
4.1.2 <i>Reagentes químicos e insumos utilizados para a elaboração do vinho</i> ...	39
4.1.3 <i>Carvalho granulado</i> .....	39
4.1.4 <i>Vinho</i> .....	40
4.2 Métodos.....	42
4.2.1 <i>Análises da matéria-prima</i> .....	42
4.2.1.1 <i>Caracterização físico-química básica da uva BRS Violeta</i> .....	42
4.2.1.2 <i>Determinação da concentração total de compostos fenólicos, antocianinas totais e atividade antioxidante da matéria-prima</i> .....	43

<b>4.2.2 Determinação das análises enológicas convencionais no vinho</b> .....	44
<b>4.2.2.1 Teor alcoólico</b> .....	44
<b>4.2.2.2 Densidade relativa a 20°C</b> .....	44
<b>4.2.2.3 Concentração de sólidos solúveis totais</b> .....	44
<b>4.2.2.4 Potencial hidrogeniônico (pH)</b> .....	45
<b>4.2.2.5 Cinzas</b> .....	45
<b>4.2.2.6 Acidez total, volátil e fixa</b> .....	45
<b>4.2.2.7 Extrato seco (ES)</b> .....	46
<b>4.2.3 Tratamento do vinho BRS Violeta com carvalho granulado de duas origens diferentes e armazenamento sob diferentes temperaturas</b> .....	47
<b>4.2.3.1 Análises físicas e químicas dos vinhos controle, após tratamento e armazenamento</b> .....	49
<b>4.2.3.2 Cinética de degradação térmica de antocianinas totais</b> .....	49
<b>4.2.4 Análise dos resultados e ajustamento dos modelos cinéticos</b> .....	50
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	51
<b>5.1 Análises químicas básicas da uva BRS Violeta utilizada como matéria-prima para elaboração dos vinhos</b> .....	51
<b>5.2 Determinações enológicas convencionais do vinho jovem de BRS Violeta</b>	53
<b>5.3 Compostos fenólicos, antocianinas totais e poliméricas, e parâmetros de cor dos vinhos jovens antes e após o tratamento com carvalho granulado francês e americano</b> .....	57
<b>5.4 Evolução dos compostos fenólicos totais e antocianinas totais e poliméricas, atividade antioxidantes e cor dos vinhos jovens de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês e americano e submetidos a diferentes temperaturas de armazenamento</b> .....	62
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	81
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	84

## 1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a vinicultura apresenta uma estrutura produtiva e mercadológica muito diferenciada, pois caracteriza-se pela coexistência de dois modelos justapostos: o segmento tradicional da produção de vinhos de mesa, que visa alta produção com menor custo para atender a um mercado consumidor de baixa renda e, pouco exigente em termos de diferenciação qualitativa; e, o segmento baseado na produção de vinhos finos de qualidade diferenciada e de, alto valor agregado, para consumidores mais exigentes (CAMARGO, PROTAS, MELLO, 2002). De forma geral, estes dois modelos coexistem no interior dos estabelecimentos agrícolas e das vinícolas, o que torna o setor particularmente complexo (NIEDERLE, 2011).

Diferentemente dos países tradicionais produtores de vinhos nos quais são admitidos apenas produtos originários de uvas viníferas (*Vitis vinifera*), a base da produção de vinhos no Brasil é a partir de cultivares de origem americana (*Vitis labrusca* e *Vitis bourquina*) e híbridos interespecíficos (cruzamento de variedades viníferas e americanas) (LAGO-VANZELA; BAFFI; DA-SILVA, 2015). Concomitantemente, há um forte movimento para intensificar a produção de uvas viníferas para produção de vinhos finos de relevância, em regiões tropicais do país (ANUÁRIO, 2016).

Com o intuito de aumentar a qualidade e competitividade dos vinhos brasileiros produzidos, a Embrapa Uva e Vinho têm lançado, ao longo dos anos, várias cultivares de uvas adaptadas ao clima tropical com potencial para processamento. Dentre estas uvas destaca-se a BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) devido seu expressivo conteúdo de compostos fenólicos (BARCIA et al., 2014; REBELLO et al., 2013) e potencial como matéria-prima para elaboração de vinhos (LAGO-VANZELA et al., 2013, 2014; DE-CASTILHOS et al., 2016). Isto porque, de forma geral, vinhos elaborados com uvas não viníferas perdem sua cor inicial intensa, depois de apenas alguns anos, o que explica, em parte, por que os vinhos tintos de uvas não viníferas envelhecidos são mal vistos internacionalmente (BROUILLARD, CHASSAING, FOUGEROUSSE, 2003). No entanto, em estudo sobre a evolução das antocianinas durante envelhecimento acelerado de vinho de BRS Violeta foi possível comprovar que os vinhos de BRS Violeta se comportam de forma diferente de outros vinhos elaborados com uvas não viníferas, tal como os

vinhos de Muscadine (TALCOTT, LEE, 2002). O desenvolvimento de novos estudos visando avaliar a evolução dos compostos fenólicos frente a outras técnicas de vinificação, tal como o tratamento com carvalho, pode auxiliar a identificar a viabilidade desta uva para elaboração de vinho que agregue qualidade, estilo e originalidade.

Os vinhos são comumente envelhecidos em tonéis ou barris de carvalho, sendo os de origem européia (*Quercus petraea* e, principalmente, *Quercus robur*) e americana (*Quercus alba*) os mais tradicionais, sob armazenamento em cavernas subterrâneas climatizadas. No entanto, esta técnica é dispendiosa e de alto custo, impactando consideravelmente no preço final do produto (CEJUDO-BASTANTE, HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, PÉREZ-COELLO, 2011a). Uma técnica alternativa que crescentemente tem sido aplicada pelos enólogos em todo o mundo é o tratamento dos vinhos com fragmentos de carvalhos, que foi aprovada pela Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) (2012). Entretanto, os efeitos produzidos pela aplicação desta técnica, seguido do envelhecimento em garrafa são diferentes dos obtidos com o tratamento em barril e, dependem de diversos fatores, como tamanho do fragmento, origem da madeira, grau de tostagem, dosagem e tempo de contato do carvalho com o vinho e, aplicação de microoxigenação (HERNÁNDEZ-ORTE et al., 2014). Estes fatores foram estudados, predominantemente, em vinhos elaborados com uvas viníferas (ESPITIA-LÓPEZ et al., 2015; GORDILLO et al., 2013; HERNÁNDEZ-ORTE et al., 2014; LE GROTTAGLIE et al., 2015). O número de estudos semelhantes dedicados as uvas não-viníferas não é uma discussão recorrente.

Visando contribuir para o melhor entendimento da evolução dos compostos fenólicos presentes em vinho de BRS Violeta, tratados com carvalho granulado não tostado de duas origens (americana e francesa), seguido de armazenamento, sob diferentes temperaturas de vinhos elaborados com a uva BRS Violeta, é que fundamentou esta proposta.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral foi avaliar a evolução dos compostos fenólicos em vinhos tintos de uva BRS Violeta tratados durante um período relativamente curto (30 dias/15°C) com carvalho granulado não tostado de duas origens (francês (*Quercus petraea*) e americano (*Quercus alba*)) e armazenados durante 180 dias nas temperaturas de 16, 25 e 50°C para simular, respectivamente, o armazenamento nas vinícolas, o armazenamento nos estabelecimentos comerciais ou domicílios e, para avaliar o envelhecimento acelerado.

### 2.2 Objetivos específicos

- Determinar as características físico-químicas básicas, bem como as concentrações de compostos fenólicos totais, antocianinas totais e atividade antioxidante da matéria-prima (uva BRS Violeta) utilizada para elaboração do vinho;
- Produzir vinho tinto jovem de BRS Violeta e realizar o seu tratamento com carvalho granulado não tostado de duas origens (francês (*Quercus petraea*) e americano (*Quercus alba*)) por 30 dias a 15°C;
- Realizar as análises enológicas convencionais do vinho jovem de BRS Violeta, bem como dos vinhos após o tratamento com os carvalhos granulados;
- Acompanhar a evolução dos compostos fenólicos totais, antocianinas totais e poliméricas, bem como, dos parâmetros de cor e atividade antioxidante, pelo método de DPPH e FRAP, dos vinhos tratados durante armazenamento durante 180 dias sob 16°C, 25°C e 50°C, comparando os resultados com o vinho controle (sem tratamento com carvalho);
- Avaliar a cinética de degradação térmica das antocianinas totais presentes nos vinhos tratados e no vinho controle após armazenamento a 16, 25 e 50°C, a partir das constantes cinéticas de degradação térmica ( $k$ ), do tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) e da energia de ativação ( $E_a$ ).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Uvas e vinhos: Breve panorama no Brasil e no Estado de São Paulo

No Brasil, a área colhida de uvas, em 2015, foi de aproximadamente 79.483 hectares, com produção de 1.499 milhão de toneladas. Dentre os Estados brasileiros, o Rio Grande do Sul é o maior produtor da fruta fresca (876,2 mil toneladas) já a mais de duas décadas, seguido por Pernambuco (237,3 mil toneladas) e São Paulo (142 mil toneladas). Estima-se que a produção para 2016 apresente uma redução de 36% em relação a 2015. Este cenário deve-se, em grande parte, a queda acentuada da colheita do Rio Grande do Sul em virtude de um conjunto de fatores climáticos tais como: o inverno mais ameno; a primavera antecipada; ocorrência de geada tardia; chuva excessiva no período de brotação; e, até mesmo de granizo em algumas áreas isoladas (ANUÁRIO, 2016).

Do montante de uva produzido anualmente, no ano de 2015, 52,12% foram para o processamento (uva, vinhos e outros derivados) e 47,88% para consumo *in natura*. Comparativamente com o ano de 2014, a quantidade de uvas processadas para elaboração de vinhos e suco apresentou um aumento de 16,03%. De acordo com a Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV), em 2014, o Brasil era o 15º maior produtor de vinhos no mundo, e atualmente é o 6º maior produtor de vinhos do Hemisfério Sul (ANUÁRIO, 2016).

A produção de vinhos no Brasil, em 2015, totalizou um volume de 335,3 milhões de litros, sendo que o segmento dos vinhos de mesa mostra-se predominante, no que diz respeito à área cultivada e quantidade produzida no Brasil (210,3 milhões de litros de vinhos de mesa). Em relação à comercialização, em 2015, os vinhos brasileiros representaram 73,5% do total comercializado no país, o que demonstra que o investimento na qualidade, com reconhecimento internacional, e na divulgação dos vinhos brasileiros, tem despertado maior interesse do consumidor brasileiro (ANUÁRIO, 2016). No entanto, o Brasil ainda apresenta um consumo de vinho per capita demasiadamente baixo (1,8 litros/ano) quando comparado a outros países sul-americanos como Uruguai (20,4 litros/ano), Chile (17,4 litros/ano) e Argentina (24 litros/ano) (ANUÁRIO, 2016).

Segundo o Instituto Brasileiro do Vinho (IBRAVIN), em 2015, as vinícolas gaúchas processaram 702,9 mil toneladas de uvas, sendo que 632,5 mil toneladas são de uvas americanas e híbridas. Estima-se que o volume processado no Estado do Rio Grande do Sul tenha totalizado 301,7 mil toneladas em 2016, com redução de 57% em comparação com o registrado em 2015. Além disso, em 2016, foram produzidos 75,279 milhões de litros de vinhos de mesa (tinto, branco e rosado), elaborados com uvas americanas e híbridas (ANUÁRIO, 2016).

O Estado de São Paulo ainda permanece na condição de maior produtor de frutas do Brasil, com 15,183 milhões de toneladas em 2014 (ANUÁRIO, 2016) e revelou-se uma região frutuosa para o desenvolvimento de projetos vinícolas. Na região do Noroeste Paulista, por exemplo, a produção de uvas, sucos e vinhos já vem sendo incentivada há vários anos, por entidades ligadas à agricultura e a pesquisa como Sindicatos Rurais, Coordenadoria de Assistência Técnica Integral (CATI), Estação Experimental de Viticultura Tropical (EVT – EMBRAPA) e Universidade Estadual Paulista, Campus de São José do Rio Preto (IBILCE/UNESP). Esta Região tornou-se um importante centro de produção de uvas e vinhos artesanais. De acordo com Costa et al. (2012), a viticultura tem apresentado grande importância na agricultura familiar. Os viticultores frequentemente necessitam de apoio especializado para aprimorar a produção da uva, bem como melhorar suas técnicas enológicas para elevar a qualidade dos vinhos produzidos.

A qualidade dos vinhos é afetada por diversos fatores que incluem: clima; solo; e relevo no qual são cultivadas as uvas; bem como a variedade ou a cultivar escolhida como matéria-prima. Além disso, a qualidade também é afetada pela interferência humana, nos aspectos agronômicos de manejo da produção das uvas e nas técnicas aplicadas no processo de vinificação. Para a avaliação desta qualidade, vários fatores são levados em conta, incluindo desde as preferências formadas pelos consumidores até um conjunto de características químicas (graduação alcoólica e acidez), físicas (coloração e rendimento) e sensoriais (sabor, aroma, textura, aparência e adstringência) (NIEDERLE, 2011).

No Brasil, a Lei nº 10.970, de 12 de novembro de 2004 é a legislação vigente no que diz respeito à qualidade físico-química de vinhos. Essa legislação altera os dispositivos da lei nº 7.678, de 8 de Novembro de 1988, que dispõe sobre a

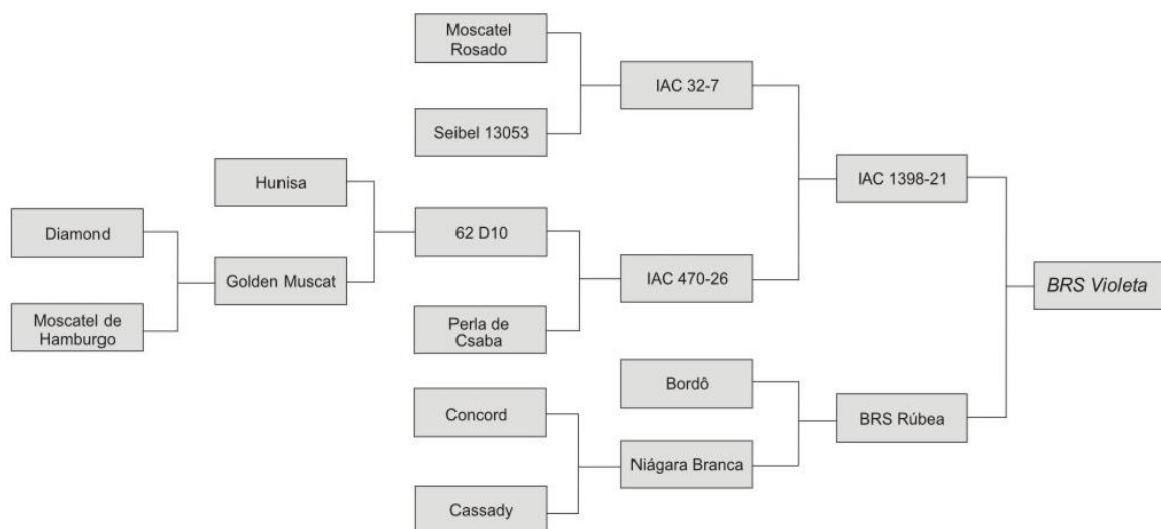
produção, circulação e comercialização de vinho e derivados da uva e do vinho, e define o vinho como a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto simples de uva sã, fresca e madura (BRASIL, 1988; BRASIL, 2004). De acordo com a legislação brasileira vigente, os vinhos de mesa diferem dos vinhos finos basicamente pelo tipo de variedade e/ou cultivar utilizada para a sua produção: uvas viníferas (*Vitis vinífera*) são utilizadas para elaboração de vinhos finos enquanto que as uvas americanas ou híbridas são utilizadas para elaboração de vinhos de mesa (BRASIL, 1988; BRASIL, 2004).

Buscando aumentar a qualidade e competitividade dos vinhos produzidos, a Embrapa Uva e Vinho têm lançado, ao longo dos anos, várias cultivares de uvas adaptadas ao clima tropical com potencial para processamento. Dentre estas uvas testadas pela EVT – EMBRAPA, e já cultivada por alguns produtores da região destaca-se a BRS Violeta (BARCIA et al., 2014; REBELLO et al., 2013).

### 3.2 Uva BRS Violeta

A BRS Violeta é uma uva híbrida, obtida a partir do cruzamento entre BRS Rúbea x IAC 1398-21 (**Figura 1**), que apresenta alta fertilidade, boa capacidade de adaptar-se em zonas de clima tropical e subtropical (CAMARGO, MAIA, NACHTIGAL, 2005).

**Figura 1.** Genealogia da cultivar BRS Violeta



Fonte: CAMARGO, MAIA, NACHTIGAL (2005).

Esta uva (**Figura 2**) apresenta cachos com bagas de coloração preto-azulada, de tamanho médio (15,80 mm) e de formato esférico, com casca espessa e resistente, polpa com coloração violeta e com sabor aframboesado e, sementes com proporções de 2,94 g por 100 sementes. Além disso, estas uvas podem atingir de 19 a 21 °Brix com acidez relativamente baixa (de 50 a 60 meq/L), pH entre 3,70 e 3,80. Por apresentar pigmentos tanto na casca quanto na polpa, esta cultivar é denominada como tintureira e sua coloração é decorrente do seu elevado conteúdo de compostos fenólicos (REBELLO et al., 2013).

**Figura 2.** Ilustração dos cachos e polpa da cultivar BRS Violeta



Fonte: CAMARGO, MAIA, NACHTIGAL (2005).

Os compostos fenólicos desempenham um papel fundamental sobre a qualidade das uvas e vinhos, não somente por estarem diretamente relacionados às características sensoriais (cor, sabor, amargor e adstringência) (GARRIDO, BORGES, 2013; ROLLE et al., 2015; IVANOVA-PETROPULOS et al., 2015) mas também por apresentarem alegações de propriedades funcionais, tais como atividade antioxidante, anti-inflamatória, antimicrobiana e anticancerígenas (BURIN et al., 2014; DÁVALOS, LASUNCIÓN, 2009; ROLLE et al., 2015; SAMOTICHA, WOJDYLO, GOLIS, 2017). Devido a apresentar uma importante fonte destes compostos, a BRS Violeta mostra-se uma matéria-prima promissora para elaboração de sucos (CAMARGO, MAIA, NACHTIGAL, 2005; LIMA et al., 2014), produtos

desidratados (MOSER et al., 2017) e vinhos (LAGO-VANZELA et al., 2013, 2014; DE CASTILHOS et al., 2016).

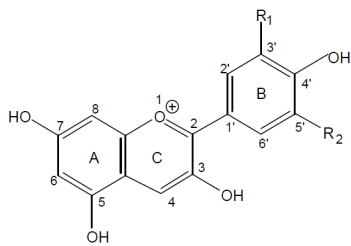
A composição fenólica da cultivar foi estudada por Rebello et al. (2013) e as principais classes de compostos fenólicos identificadas estão apresentadas a seguir:

### 3.2.1 Antocianinas

As antocianinas são compostos que possuem diversas alegações de propriedades funcionais (NABAVI et al., 2015), tal como atividade antioxidante, anti-inflamatória, antimicrobiana (HRIBAR; ULRICH, 2014), antimutagênica (YOSHIMOTO et al., 2001), anti-envelhecimento e anticarcinogênica (HE; GIUSTI, 2010). Quimicamente, estes compostos apresentam como estrutura básica as agliconas (ou antocianidinas), que são constituídas por dois anéis fenólicos A e B e um anel pirano heterocíclico C, que na forma de cátion flavílio, que é predominante em meio ácido, tem caráter aromático, apresentando uma carga positiva sobre o oxigênio e duas duplas ligações (LAGO-VANZELA; BAFFI; DA-SILVA, 2015).

As antocianidinas encontradas na uva BRS Violeta estão apresentadas na **Tabela 1**, sendo que as antocianinas constituem os compostos fenólicos majoritários (3930 mg/kg de fruta, como equivalente de malvidina 3,5-diglicosídeo), no qual 99,57% estão concentrados nas cascas. É possível observar que antocianinas baseadas na pelargonidina não foram encontradas (REBELLO et al., 2013).

**Tabela 1.** Estrutura química das antocianidinas (forma de cátion flavílio) da uva BRS Violeta.

Estrutura básica da aglicona	Antocianidinas	Grupos substituintes
	Cianidina (Cy)	$R_1 = \text{OH}; R_2 = \text{H}$
	Peonidina (Pn)	$R_1 = \text{OCH}_3; R_2 = \text{H}$
	Delfinidina (Dp)	$R_1 = R_2 = \text{OH}$
	Petunidina (Pt)	$R_1 = \text{OH}; R_2 = \text{OCH}_3$
	Malvidina (Mv)	$R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$

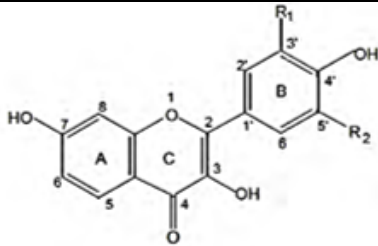
Fonte: Adaptado de LAGO- VANZELA et al. (2011).

Há predominância das antocianidinas 3,5-diglicosiladas, o que era esperado tratando-se de uvas não viníferas (LAGO-VANZELA et al., 2011; WANG; RACE; SHRIKHANDE, 2003). A proporção de antocianinas monoglicosiladas foi muito



(TAI et al., 2012), anticarcinogênica (TSIMPLOULI et al., 2012), antimicrobianas (URZUA, ECHEVERRIA, ESPINOZA, 2012), bem como para a prevenção de doenças cardiovasculares (PEREZ-VIZCAINO, DUARTE, 2010). Estes compostos apresentam estrutura básica semelhante a das antocianidinas (C6-C3-C6), porém com a presença característica dos grupos carbonílico e hidroxílico no anel C (LAGO-VANZELA, BAFFI, DA-SILVA, 2015). Na **Tabela 2** estão apresentadas as principais estruturas básicas (agliconas) dos flavonóis encontrados na uva BRS Violeta.

**Tabela 2.** Estrutura química dos flavonóis (agliconas) encontrados na uva BRS Violeta.

Estrutura básica da aglicona	Flavonóis agliconas	Grupos substituintes
	Quercetina (Q)	R <sub>1</sub> = OH; R <sub>2</sub> = H
	Isoramnetina (I)	R <sub>1</sub> = OCH <sub>3</sub> ; R <sub>2</sub> = H
	Miricetina (M)	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = OH
	Laricitrina (L)	R <sub>1</sub> = OCH <sub>3</sub> ; R <sub>2</sub> = OH
	Siringetina (S)	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = OCH <sub>3</sub>

Fonte: Adaptado de LAGO-VANZELA et al. (2011).

Estes compostos estão localizados principalmente na casca (153,4 mg/kg de fruta, como equivalentes de quercetina 3-glicosídeo), porém, podem ser encontrados em menores quantidades na polpa (2,4 mg/kg de fruta, como equivalente de quercetina 3-glicosídeo) da uva BRS Violeta (REBELLO et al., 2013). Esta distribuição dos compostos entre as partes da uva é similar a encontrada para outras uvas não viníferas, tal como a uva Bordô (LAGO-VANZELA et al., 2011b).

Segundo Rebello et al. (2013) foram encontrados nas uvas apenas os derivados 3-glicosídeos, com predominância dos baseados no flavonol miricetina (aproximadamente 74%), especialmente a miricetina 3-glicosídeo (68%). O segundo mais importante tipo de flavonol encontrado foi a quercetina (aproximadamente 20%, como derivado 3-glicosídeo). Dentre os outros tipos, menores proporções foram encontradas dos 3-glicosídeos de laricitrina, siringetina e isoramnetina. Não foram encontrados flavonóis derivados do kaempferol, resultados estes opostos aos relatados para a uva Bordô e habitualmente para variedades viníferas, porém em

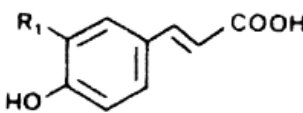
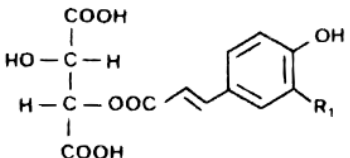
pequenas quantidades (HERMOSÍN-GUTIÉRREZ et al., 2011; LAGO-VANZELA et al., 2011b).

### 3.2.3 Derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC) e estilbenos

Estudos envolvendo os DAHC já relataram alegações de propriedades funcionais como atividades antioxidante e antiinflamatória, inibição de desordens cardiovasculares e neurológicas, bem como, redução do desenvolvimento de alguns cânceres e de doenças como *Alzheimer* e *Parkinson* (RUIZ et al., 2015). Em virtude destes benefícios adicionais a saúde, estes compostos estão sendo estudados como coadjuvantes em tratamentos preventivos e/ou como agentes terapêuticos de várias doenças relacionadas com o estresse oxidativo, tais como a aterosclerose, lesão inflamatória, e câncer (FRESCO et al., 2006; RAZZAGHI-AS et al., 2013). Já com relação aos estilbenos, há evidências de que estes compostos possuem várias propriedades biológicas na saúde humana, tal como, prevenir ou retardar o aparecimento de câncer, doenças cardíacas, diabetes, inflamação patológica, infecção viral, entre outros (BAUR, SINCLAIR, 2006; FERNÁNDEZ-MARÍN et al., 2013).

Na uva BRS Violeta foi encontrada uma concentração de DAHC média de 133,85 mg/kg, como equivalente de ácido caftárico, sendo a maior parte concentrada nas cascas. Estes compostos apresentam estrutura química formada por um anel benzênico ligado a uma ramificação de três carbonos (C6-C3), com um grupo vinil (predominantemente em sua configuração *trans*) e um ácido carboxílico (BEER et al., 2002). Nas posições do R<sub>1</sub> (localizadas no anel benzênico das moléculas – **Tabela 3**), podem ou não, estar ligados a grupos hidroxilas (-OH) ou metoxilas (-OCH<sub>3</sub>), formando os diversos compostos (ácidos *p*-cumárico, caféico, ferrúlico, e seus ésteres como o ácido tartárico, denominados cutárico, caftárico ou fertárico respectivamente). Tal como encontrado comumente em uvas viníferas, detectou-se a presença na BRS Violeta dos DAHC *trans*-caftárico, *trans*-cutárico e o *trans*- e *cis*-fertárico. Além disso, derivados do ácido caféico e do ácido *p*-cumárico esterificados com uma hexose (glicose) também foram encontrados.

**Tabela 3.** Estrutura química dos derivados do ácido hidroxicinâmicos na uva BRS Violeta.

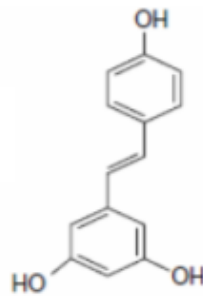
	
<p>R1 = H : ácido <i>p</i>-cumárico</p> <p>R1 = OH : ácido caféico</p>	<p>R1 = H : ácido <i>p</i>-cutárico</p> <p>R1 = OH : ácido caftárico</p> <p>R1 = OCH<sub>3</sub> : ácido fertárico</p>

Fonte: Adaptado de MEYER et al. (1998).

Vale ressaltar que a presença dos derivados glicosilados do ácido hidroxicinâmico não é comum em uvas viníferas e nos vinhos produzidos por elas, realçando a importância desta cultivar como uma fonte importante destes compostos. Nas cascas das uvas BRS Violeta detectou-se predominantemente os derivados do tipo *p*-cumárico (50,39%), enquanto que na polpa, houve maior concentração dos derivados tipo caféico (74,15%) (REBELLO et al., 2013).

Com relação a classe dos estilbenos, Rebello et al. (2013), após analisar uma safra da uva, relataram que a BRS Violeta apresenta baixas concentrações (0,083 mg/kg, como equivalentes de resveratrol). Segundo os autores, novos estudos com outras safras devem ser realizados para constatação deste resultado. O resveratrol, que foi um dos compostos identificados, possui estrutura baseada no 1,2-difeniletileno (C6-C2-C6) (**Figura 4**) e, pode ser sintetizado principalmente nas cascas das uvas como respostas ao estresse causado por infecção com fungos, dano mecânico ou irradiação por luz ultravioleta (LAGO-VANZELA, BAFFI, DA-SILVA, 2015). Formas isômeras do derivado glicosilado do resveratrol também foram identificadas (REBELLO et al., 2013).

**Figura 4.** Exemplificação de um tipo de estilbeno presente na uva BRS Violeta



*Trans-resveratrol*

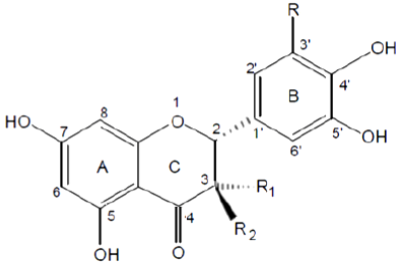
Fonte: Adaptado de LAGO- VANZELA et al. (2011).

### **3.2.4 Flavan-3-óis monômeros e dímeros e proantocianidinas**

Os flavan-3-óis são encontrados, principalmente, nas sementes, cascas (TERRIER, PONCET-LEGRAND, CHEYNIER, 2009) e engaços das uvas e apresentam como unidades funcionais as estruturas monoméricas de 2-fenilbenzopiranos (C6-C3-C6) (**Tabela 4**) (RICARDO-DA-SILVA et al., 1991). Os flavan-3-óis monoméricos (+)-catequina e seu isômero (epímero) (-)-epicatequina são os principais compostos presentes nas uvas em geral (HASLAM, 1980), podendo estar em parte esterificados pelo ácido gálico (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>), normalmente, pelo grupo hidroxilo do carbono 3 (RICARDO-DA-SILVA et al., 1991). Este grupo é constituído tanto de moléculas mais simples, considerados monómeros de estrutura definida (como por exemplo, a (+)-catequina), como por moléculas mais complexa de estrutura não definida.

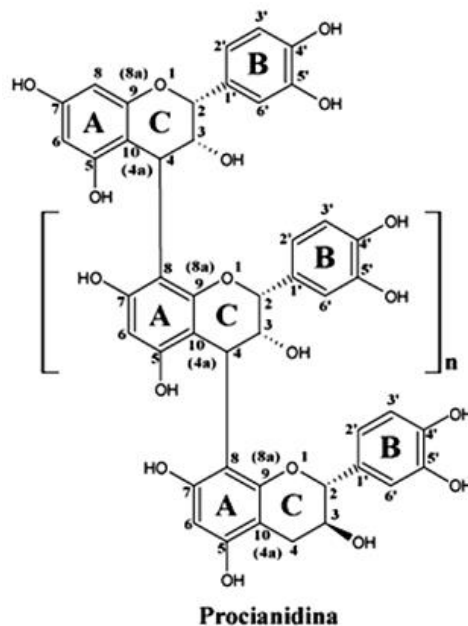
As proantocianidinas (**Figura 5**), também conhecidas como taninos condensados, são compostos fenólicos presentes na uva BRS Violeta (REBELLO, et al., 2013). Eles englobam a associação de várias unidades monoméricas de catequina ou epicatequina, dependendo da quantidade de vezes que esta unidade básica se repete, podendo ser proantocianidinas dímeras, trímeras, oligoméricas (até cinco unidades) ou poliméricas (acima de cinco unidades) (ADAMS, 2006). Estas unidades encontram-se unidas, principalmente, por meio de ligações *interflavan* nas posições C4-C8 ou, menos frequentemente, C4-C6 (SPRANGER et al., 2008).

**Tabela 4.** Estrutura dos principais flavan-3-óis encontrados nas uvas.

Estrutura básica da aglicona	Flavanóis agliconas	Grupos substituintes
	Cc	$R_1 = OH; R_2 = H$
	EC	$R = R_1 = H; R_2 = OH$
	ECG	$R = R_1 = H; R_2 = O-G$
	GC	$R = R_1 = OH; R_2 = H$
	EGC	$R = R_2 = OH; R_1 = H$
	GCG	$R = OH; R_1 = H; R_2 = O-G$
	EGCG	$R = OH; R_1 = O-G; R_2 = H$

Cc, (+)-catequina; EC, (-)-epicatequina; ECG, (-)-galato-3-epicatequina; GC, (+)-galocatequina; EGC, (-)-epigalocatequina; GCG, (+)-galato-3-galocatequina; EGCG, (-)-galato-3-epigalocatequina.

Fonte: LAGO-VANZELA (2011).

**Figura 5.** Forma estrutural da uma proantocianidinas

Fonte: Adaptado de QUEIROZ, MORAIS, NASCIMENTO (2002).

As variações estruturais destes compostos ocorrem devido ao número de monômeros ligados, posição de ocorrência das ligações, padrão de oxigenação nos anéis A e B da unidade e estereoquímica dos substituintes do anel C (TERRIER, PONCET-LEGRAND, CHEYNIER, 2009). Dependendo das antocianidinas liberadas por meio de um tratamento energético em meio ácido oxidativo que rompe as ligações

*interflavan*, no caso da uva, especialmente cianidina e em menor proporção delphinidina, as moléculas precursoras recebem o nome de procianidinas (constituídas de (+)-catequina e (-)-epicatequina) e prodelfinidinas (constituídas de (+)-galocatequina e (-)-epigalocatequina), respectivamente (PRIEUR et al., 1994).

Na uva BRS Violeta, com relação aos flavan-3-óis dímeros, procianidina B1 foi a predominante seguida pela procianidina B2 nas cascas e nas sementes. Não foi detectada procianidina B1 na polpa da BRS Violeta enquanto que a procianidina B2 foi o único dímero encontrado na polpa. Por fim, baixas concentrações de procianidina B4 foram encontradas nas sementes (REBELLO et al., 2013). Por ter a casca muito espessa (representando 46% da massa da fruta), a uva BRS Violeta apresenta elevada quantidade de proantocianinas nas cascas ( $673,0 \pm 228,9$  mg/kg de uva), seguida pela semente (representando 2% do peso da fruta) ( $478,9 \pm 52,8$  mg/kg de uva) e polpa ( $12,7 \pm 1,1$  mg/kg de uva) (REBELLO et al., 2013). Vale ressaltar que a concentração nas sementes é elevada, o que a torna fonte importante de procianidina (REBELLO et al., 2013). Estes compostos apresentam interesse nutricional e biológico por serem considerados potenciais antioxidantes (MANACH, MAZUR, SCALBERT, 2005; SÁ et al., 2014) e por apresentarem efeito cardioprotetor (KRUGER et al., 2014), antimicrobiano e antifúngico (MONTEIRO, ALBUQUERQUE, ARAÚJO, 2005).

### **3.3 Influência do tratamento com carvalho sobre os compostos fenólicos de vinhos tintos**

O início do tratamento dos vinhos tintos em depósitos de madeira coincide com a necessidade de transportar os vinhos desde as zonas de produção até as de consumo, nos tempos do Império Romano. A reserva de vinhos dentro de recipientes de madeira se transformou em uma técnica de vinificação que ao longo do tempo foi aperfeiçoada e, evoluiu significativamente desde os primeiros conhecimentos empíricos. No século XVIII, o contato da madeira com o produto adquiriu o significado atual.

A indústria vinícola hoje conta com amplos conhecimentos enológicos e analíticos que permitem controlar e intervir sobre os fenômenos envolvidos na maturação dos vinhos e, por conseguinte, obter produtos com características específicas e, em geral, de melhor qualidade. Para tanto, é necessário compreender

os mecanismos de ação da madeira e oxigênio sobre as substâncias químicas presentes nos vinhos que são responsáveis por seu aroma, cor, sabor e estrutura (INFORME TÉCNICO, 2007; GORDILLO et al., 2013). Na aplicação desta técnica, os barris eram confeccionados com madeira de carvalho por ser um material abundante na Europa naquele tempo, bem resistente e pouco permeável, tornando-se uma tradição. No entanto, além dos barris serem caros e necessitarem de amplo espaço na adega, os mesmos apresentam uma vida útil limitada (ORTEGA-HERAS et al., 2010; GARCÍA-CARPINTERO et al., 2012; OBERHOLSTER, et al., 2015).

No intuito de obter vinhos com maior complexidade química e aromática, próximas aos vinhos maturados em barris de carvalho, sem sofrer grande impacto de custo, surgiu a possibilidade de usar pedaços de carvalho de diferentes formas e tamanhos. Esta prática enológica foi, primeiramente, difundida e utilizada nos Estados Unidos em meados de 1960. Apenas anos mais tarde (2006), sua aplicação se estendeu à indústria vinícola de todo o mundo, incluindo a europeia. Inúmeros estudos demonstram que o envelhecimento com o carvalho em um curto período de tempo, garante a extração dos compostos fenólicos em relação ao envelhecimento de vinhos elaborados com uvas viníferas em barril (ARAPITSAS et al., 2004; DEL ÁLAMO et al., 2008; DEL ÁLAMO-SANZA et al., 2004; FRANGIPANE; DE SANTIS, CECCARELLI, 2007; GARCÍA-CARPINTERO et al., 2011; RODRIGUEZ-RODRIGUEZ, GOMEZ-PLAZA, 2011); entretanto, estudos sensoriais ainda devem ser realizados para ajudar a validar a utilização desta prática alternativa no envelhecimento de vinho tinto. É importante ressaltar que esta técnica não é um substituto total dos barris, já que a passagem do vinho por barricas de carvalho possibilita à micro-oxigenação, processo que permite que moléculas de oxigênio penetrem na madeira e alcancem o vinho, desencadeando reações químicas importantes que resultam em vinho de melhor qualidade sensorial.

Na Europa é permitido o uso de pedaços de madeira com uma dimensão, tal que, pelo menos 95% de total em peso empregado no processo de vinificação seja retido em um filtro com malha de 2 mm. Como se trata de materiais que estarão em contato com o vinho, os carvalhos em pedaços diversos são submetidos a controles rigorosos de segurança técnica e alimentar. Além disso, devem provir de espécies de *Quercus*, podendo ser usado na forma natural ou tostado (com intensidade leve, média ou forte), bem como, não podem ter sido submetidos a tratamentos químicos,

enzimáticos ou físicos diferente ao tostado, ou estar adicionado com produtos destinados a aumentar a sua capacidade de aroma natural. Com relação à descrição do produto na embalagem, alguns países europeus possuem legislações específicas com rigorosas regras e fiscalizações. No caso da Espanha, os vinhos devem conter na etiqueta a origem da espécie, a espécie botânica do carvalho utilizado, além da intensidade da tostagem, caso for tostado (UE, 2006). No entanto, não é permitido denominar o vinho tratado com pedaços de carvalho como envelhecido, tal como é feito para os vinhos tratados em barris de carvalho (HERNÁNDEZ-ORTE et al., 2014).

No Brasil, não há legislação específica tanto para o envelhecimento de vinhos em barris de carvalho, como para, a prática do uso dos pedaços de carvalho (chips). Normalmente, cada produtor define, sem seguir nenhuma regra, como usar os termos comumente usados na Europa, como Reserva e Gran Reserva, estampados em rótulos. De maneira geral, para um mesmo fabricante, os vinhos tipo Reserva possuem maior cuidado com a seleção das uvas e com o processo de vinificação e podem ter algum amadurecimento em barricas de carvalho. Os ditos “Gran Reserva” apresentam um maior tempo de maturação em barris de carvalho quando comparado aos ditos “Reversa” e, utilizam as melhores uvas da sua produção. Por fim, os “Reservados” são os vinhos mais simples de cada vinícola, chamados de “vinhos de entrada”, produzidos em grande quantidade, sem tratamento com carvalho e que, muitas vezes, não são varietais e possuem menores preços. Esta designação não tem qualquer conotação técnica e é utilizada como jogada de *marketing* pelas empresas (WINEPEDIA, 2013).

Além das características exigidas ou não pela legislação para vinhos tratados com pedaços de carvalho, existem outros aspectos da madeira elegida que influenciam significativamente as características do vinho obtido e, por conseguinte, é essencial considerá-las no momento de projetar o processo de vinificação. Dentre eles estão a origem e espécie botânica da madeira (CHATONNET, DUBOURDIEU, 1998; FERNANDEZ DE SIMON, CADAHIA, JALLOCHA, 2003; FRANGIPANE et al., 2007), tipo de secagem (MASSON et al., 2000; VIVAS, GLORIES, 1996), processo de tostagem (FERNANDEZ DE SIMON, MUINO, CADAHIA, 2010; FERNANDEZ DE SIMON, CADAHIA, JALLOCHA, 2003; FRANCO et al., 2007), a quantidade do chips adicionado ao vinho (FAN et al., 2006), o tempo de contato entre o vinho e o chips

de carvalho (BAUTISTA-ORTIN et al., 2008) e tamanho dos pedaços de madeira. A seguir os principais fatores a serem abordados de forma básica:

### **3.3.1. Origem e espécie botânica do carvalho**

De maneira geral, pode se afirmar que a origem da madeira está relacionada diretamente com suas propriedades físicas e composição química. O carvalho pertence ao gênero *Quercus* e corresponde a aproximadamente 300 espécies. Destes, apenas uma minoria contém as características necessárias para sua utilização em enologia: são os carvalhos brancos da América do Norte representados, principalmente, pelas espécies *Quercus alba*, e os carvalhos da Europa, representados por *Quercus petraea* ou *sessilis* e *Quercus robur* ou *pedunculata*. No geral, são denominados de carvalho americano e carvalho francês, respectivamente, uma vez que, a primeira das espécies procede, fundamentalmente, da zona leste do rio Mississippi e as outras duas da região do centro e sudoeste da França (ZHANG et al., 2015). Devido ao emprego crescente desta prática enológica, a composição química de madeira de carvalho americano e/ou francês tem sido amplamente estudada (CHATONNET, DUBOURDIEU, 1998; DOUSSOT et al., 2002; NISHIMURA, MATSUYAMA, 1989; PÉREZ-COELLO, DIAZ-MAROTO, 2009; PRIDA, PUECH, 2006).

A anatomia e as características físico-mecânicas dos carvalhos americanos e franceses podem ser os primeiros fatores que os diferenciam, uma vez que influenciarão no equilíbrio entre os fenômenos de interação madeira-vinho. O carvalho americano, além de ter uma alta densidade e resistência, apresenta menor porosidade e permeabilidade quando comparado com o carvalho francês, o que resulta em menor efetividade nos processos de tostagem e maior dificuldade de manusear em função do peso. No entanto, estas características lhe permitem ser mais flexível no momento do corte do carvalho e ser mais durável. Assim, o rendimento torna-se um importante diferencial do carvalho americano quando comparado com o europeu, explicando em parte, o fato do uso de barris de carvalho americano, em determinadas vinícolas em áreas espanholas.

A composição química inerente de cada carvalho também pode condicionar de forma decisiva a qualidade enológica dos vinhos. A madeira não é um material inerte, mas um produto natural que contém, entre outras substâncias, aromas e

compostos fenólicos não voláteis que são responsáveis pelas modificações que o vinho sofre durante esta prática. Por esta razão, muitos investigadores têm trabalhado em identificar estes compostos voláteis e não voláteis extraíveis da madeira de carvalho, que passam para o vinho. No presente trabalho será dado ênfase aos compostos não voláteis, dentre os quais se destacam os compostos fenólicos.

Os compostos fenólicos encontrados na madeira de carvalho são normalmente classificados em três classes principais: fenóis voláteis, ácidos fenólicos e elagitaninos.

Os fenóis voláteis são fenóis simples em madeira de carvalho, que podem ser extraídos aos vinhos, modificando seus perfis de compostos aromáticos. Traços de 4-vinilfenol foram encontrados em carvalho, porém o seu teor poderia aproximar aos limiares olfativos (605 µg/L) em vinhos envelhecidos durante um longo período de tempo, causando aromas descritos como "estável" e de "medicamento" (CARRILLO et al., 2006).

Em relação aos ácidos fenólicos, os principais compostos são identificados em carvalhos secos e tostados, destacam-se os ácidos hidroxibenzóico e hidroxicinâmicos (DE SIMÓN et al., 2003). Alguns estudos revelaram que a cor dos vinhos tintos é fortemente influenciada pela presença de ácidos fenólicos (ZHANG et al., 2015). Estes ácidos apresentam uma função importante para estabilizar os pigmentos de vinhos tintos por reações de copigmentação intra e intermoleculares, especialmente os ácidos hidroxicinâmicos por proporcionar um aumento de cor de cerca de 60% a 70% a 520 nm (EIRO, HEINONEN, 2002; BOULTON, 2001). Os ácidos fenólicos mais abundantes são: gálico, elágico, vanílico, siringico e ferúlico. Durante a secagem natural há um ligeiro aumento na sua concentração, mas é no tostado onde se produzem maior quantidade, devido à degradação da lignina pelo calor. Os taninos gálicos, particularmente, apresentam sabor ácido, ligeiramente adstringente e muito amargo. Porém, dado que a madeira de carvalho possui quantidades baixas deste tipo de taninos, sua contribuição ao sabor do vinho será mínima.

Quanto aos elagitaninos, os mais abundantes são castalagina, vescalagina, roburina E e grandinina, sendo uma das principais classes de compostos fenólicos presentes na madeira de carvalho. Estes compostos podem afetar diretamente a cor

de vinho (CHASSAING et al., 2010) pois podem acelerar a condensação das antocianinas e taninos com acetaldeído; podem favorecer a polimerização dos flavonóis do vinho, e podem unir-se a eles formando complexos flavano-elagitaninos. Portanto, somente uma pequena parte dos elagitaninos fornecidos pela madeira se encontra no vinho na forma livre, contribuindo para as sensações de amargor e adstringência, especialmente grandinina e roburina E. Esta quantidade de elagitaninos livres vai depender da quantidade de elagitaninos fornecidos pela madeira. Além da cor, estes compostos tem uma grande contribuição no sabor, participando principalmente na sensação de adstringência. Vale ressaltar que o excesso de tanino elágico pode ser negativo sensorialmente (SAUCIER, et al., 2006).

Ao comparar os carvalhos de origem americana e francesa, pode-se concluir que o carvalho americano é caracterizado por um conteúdo de elagitaninos total mais baixo e quantidades significativamente maiores de compostos voláteis e derivados da degradação da lignina, quando comparada com o carvalho francês. No entanto, o carvalho francês (*Q. robur*) tem maior quantidade de ácido gálico, protocatecóico, caféico, sinápico e compostos fenólicos totais em comparação com *Q. alba* (GLABASNIA, HOFMANN, 2006; MILLER, et al., 1992). Entre os carvalhos de *Quercus robur* e de *Quercus petraea* não foram encontradas diferenças significativas na concentração de elagitanino (GLABASNIA, HOFMANN, 2006; MILLER, et al., 1992; (GLABASNIA, HOFMANN, 2007).

### **3.3.2. Secagem e tostagem**

As mudanças produzidas no carvalho pelo processo de tostagem podem, de maneira geral, aumentar a concentração de alguns compostos, tal como aldeídos fenólicos e converter outros em compostos aromáticos (tal como vanilina e guaiacol) até um determinado nível de tostado. A medida que intensifica o grau de tostagem, alguns compostos podem diminuir suas concentrações, tal como os elagitaninos e alguns compostos aromáticos, devido a degradação térmica (CHATONNET et al., 1999).

Deste modo, o levemente tostado gera maior impacto aromático; enquanto o tostado médio tem um impacto menor em relação ao levemente tostado, uma vez que, as notas aromáticas fornecidas pelas lactonas diminuem e aumentam devido as

outras substâncias voláteis, destacando-se assim, a vanilina e os fenóis voláteis; e por fim, o tostado forte provoca a perda da intensidade aromática da madeira e altera, consideravelmente, o equilíbrio entre as famílias de aromas podendo marcar um excesso de notas de defumado e tostado. Assim, as mudanças da composição que ocorrem durante a secagem, tanto natural quanto artificial, são diminuição significativa do sabor e adstringência da madeira, uma vez que, a perda de adstringência e amargor depende muito da origem geográfica e da espécie botânica da madeira (FERNÁNDEZ DE SIMÓN, MUINO, CADAHIA,, 2010).

### **3.3.3. Dimensões dos pedaços de carvalho**

As dimensões dos pedaços de carvalho (tamanho e forma) vão influenciar na eficiência de transferência dos compostos da madeira para o vinho, sendo as mais conhecidas como palitos, cubos, pó, granulados, dominó e blocos ou segmentos (Figura 6).

**Figura 6.** Suplementos de madeira de carvalho de diferentes tamanhos e formas



**palitos**



**cubos**



**pó**



**granulado**



**dominó**



**blocos ou segmentos**

Fonte: Sanza (2006).

Seu uso depende do objetivo desejado. Quanto menor é o tamanho da madeira, mais rápida é a extração. Por isso no mercado existem suplementos de madeira de carvalho de diferentes tamanhos e formas, sendo as dimensões de cada tipo variáveis, dependendo da empresa que comercializa (SANZA, 2006).

Estes pedaços pequenos de carvalho são normalmente introduzidos em sacos de infusão e mantidos nos tanques em contato com o mosto em fermentação ou nos vinhos. Há pedaços de maiores tamanhos que são introduzidos diretamente nos tanques, não sendo permitido apenas líquidos, que correspondem a extrato de madeira de carvalho (CASASSA et al., 2008; RODRIGUEZ-RODRIGUEZ; GOMEZ-PLAZA, 2011).

### ***3.3.4 Doses e tempo de contato***

As doses de carvalho empregadas dependem do tamanho destes, da relação superfície-volume e do momento da etapa do processo de elaboração em que são adicionados, embora geralmente variem entre 1 a 10 g/L. Busca-se sempre empregar uma dosagem e um tempo de contato que resulte em vinho o mais similar possível a um vinho tratado com um processo de envelhecimento em barris. Com relação a etapa de processo, se o carvalho for introduzido durante a fermentação, o tempo de contato estenderá até o final desta etapa; enquanto que se for adicionado na etapa de maturação ou envelhecimento, o tempo de contato dependerá das características sensoriais do vinho que se deseja obter. De qualquer forma, o tempo dispendido para tais finalidades é significativamente menor do que o necessário para o envelhecimento em barril. Basicamente isto ocorre porque sendo de reduzidas dimensões, os pedaços de carvalho esgotam rapidamente os compostos de interesse que podem transferir, não sendo necessário maior tempo de contato com o vinho. Além disso, com o uso dos barris espera-se o efeito da microoxigenação do vinho, pela entrada de oxigênio através dos poros da madeira de carvalho. Este processo é lento e, então, requer um armazenamento prolongado de vários meses do vinho no barril para obter o efeito positivo desejado na qualidade final do produto (ORTEGA-HERAS et al., 2010).

### **3.4 Estabilidade das antocianinas e da cor de vinhos tintos em função da composição fenólica das uvas: comparação entre uvas viníferas e não viníferas**

Nos vinhos tintos, o atributo “cor” além de influenciar na escolha do consumidor, instiga expectativas em relação ao aroma e sabor de vinhos, estando assim, intimamente ligada à qualidade final dos produtos. A coloração destes vinhos encontra sua origem molecular nos pigmentos extraídos predominantemente das cascas da uva tinta, durante a fase de maceração do processo de vinificação, especialmente as antocianinas.

A aptidão notável das antocianinas para atribuir a tonalidade vermelho-azulada aos vinhos tintos jovens deve-se a sua presença na forma de cátion ( $AH^+$ ) (HERMOSÍN GUTIÉRREZ, SÁNCHEZ-PALOMO, VICARIO ESPINOSA, 2005). Porém, este esqueleto orgânico catiônico de estrutura química versátil, em meio aquoso, pode apresentar diferentes formas estruturais (base carbinol, chalcona, base quinoidal chalcona e base quinoidal aniônica) e, por conseguinte, assumir diferentes colorações em função, principalmente do pH, mas também de fatores como temperatura e de possíveis ligações com outras substâncias químicas, que incluem a hidratação reversível (BROUILLARD, DELAPORTE, 1977; BROUILLARD, DUBOIS, 1977; BROUILLARD, LANG, 1990). A forma de cátion flavílio é favorecida apenas em  $pH < 2$ , ao passo que em condições moderadamente ácidas, como as do vinho ( $pH$  próximo de 3,6), ocorre uma rápida e predominante hidratação, e ao aumentar gradativamente o valor de  $pH$  vai se sobrepondo a desprotonação da molécula para formar as bases quinoidais correspondentes (coloração azul) que coexistirão com as suas formas hidratadas, ou seja, as hemiacetais incolores (AOH), em equilíbrio com as chalconas tautoméricas correspondentes (coloração levemente amarelada) (CHEYNIER, 2006).

Quimicamente, os derivados incolores das antocianinas devem então prevalecer (75-95%) nas condições ambientes do vinho e as outras formas das antocianinas estarão presentes em menores porcentagens. Por conseguinte, as formas de cátion flavílio das antocianinas não explicam suficientemente a cor real do vinho tinto e a intensa coloração vermelha dos vinhos tintos (CHEYNIER, 2006).

Está claro na literatura especializada que a natureza das antocianinas também pode influenciar nas possíveis reações químicas que podem ocorrer

durante a evolução da cor dos vinhos tintos (PINA; OLIVEIRA; DE-FREITAS, 2015). As antocianinas monoméricas são compostos muito instáveis e rapidamente reagem espontaneamente com outros compostos do mosto, bem como com outros compostos procedentes das leveduras ou gerados durante o armazenamento em barris de madeira ou tratados com carvalho, o que acarreta em progressiva diminuição da sua concentração em prol da formação de compostos com diferenciadas estruturas químicas que são menos reativos e mais estáveis (FREITAS, MATEUS, 2006; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2007; VIVAR-QUINTANA et al., 2002).

A copigmentação intermolecular, por exemplo, consiste numa interação molecular por ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas entre as antocianinas e outras moléculas que atuam como copigmentos, que incluem os taninos, ácidos fenólicos, flavonóis, alcaloides, aminoácidos e ácidos orgânicos. Este processo resulta em uma intensificação da cor (efeito hipercrômico) que poderá ser acompanhada por um deslocamento do comprimento de onda máximo para valores superiores (efeito batocrômico), isto é, do vermelho para o azul (BOULTON, 2001; DAVIES et al., 1993; FERNANDES, 2007; SANTOS, 2011; LAGO-VANZELA et al., 2013). Embora seja um fenômeno tipicamente aquoso, a copigmentação determina a intensa cor vermelho-púrpura nos vinhos jovens.

Como forma de exemplificar estas transformações químicas que ocorrem em vinhos tintos elaborados com uvas viníferas, pode-se ressaltar que o acetaldeído, formado por oxidação ou também no decorrer da fermentação alcoólica, como um metabólito secundário da levedura, pode em meio ácido formar um carbocátion que apresenta capacidade de participar de reações de condensação entre antocianinas e flavan-3-óis (taninos) que geram pigmentos poliméricos. Estes pigmentos formados por mediação do acetaldeído, não são muito estáveis e podem ser clivados em moléculas menores (dímeros, trímeros e tetrâmeros) de diferentes massas moleculares (como 8-vinilflavan-3-óis) que, por sua vez, podem reagir com as antocianinas para dar origem a pigmentos de cor alaranjada. Estes pigmentos, denominados piranoantocianinas ou visitinas, são formadas nos primeiras etapas da fermentação e são poucos sensíveis às mudanças de pH e à descoloração por SO<sub>2</sub>. Por conseguinte, apresentam papel importante na estabilização da cor do vinho (NIXDORF, HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2010; BLANCO-VEGA et al., 2011).

Segundo Hermosín-Gutiérrez (2007), para que uma piranoantocianina seja formada é necessário que uma antocianina monomérica reaja com uma substância que contenha uma dupla ligação polarizada, ou seja, com substituintes de diferentes polaridades em ambos os extremos da dupla ligação. Como exemplo, pode-se citar o composto vitisina A, que procede da reação entre malvidina-3-glicosídeo com ácido pirúvico (metabólito secundário das leveduras). Além disso, estas moléculas apresentam pequeno tamanho molecular (similar ao das antocianinas envolvidas nas reações responsáveis pela sua origem) e não mostram tendência a polimerizar, pois são capazes de se manter em dissolução em vinhos envelhecidos.

Estes compostos são ainda formados por diferentes mecanismos durante o processamento e estocagem dos vinhos a partir de precursores de origem muito diversa. Pode ocorrer também copigmentação intramolecular, que ocorre pela associação entre cromóforos de antocianinas, bem como, com resíduos aromáticos da sua própria molécula por ligação covalente, o que normalmente melhora a estabilidade das antocianinas (BIMPILAS et al., 2016).

Durante o armazenamento ou envelhecimento dos vinhos, há um decréscimo das antocianinas copigmentadas em decorrência da formação de antocianinas poliméricas, que são os principais pigmentos presente nos vinhos envelhecidos. Duas ou mais moléculas de tanino, podem também reagir e formar pigmentos com alto grau de polimerização, que são mais instáveis e precipitam, formando os depósitos de matéria corante observados em vinhos envelhecidos. A formação destes pigmentos poliméricos permite explicar a perda da intensidade da cor, bem como, a mudança de tonalidade dos vinhos tintos durante o envelhecimento, já que os cromóforos iniciais (antocianinas monoméricas) praticamente desaparecem e não podem mais formar complexos de copigmentação. Estas interações das antocianinas com outros compostos e as reações químicas envolvidas são responsáveis por alterações significativas na cor dos vinhos e sua estabilidade durante o envelhecimento de vinhos elaborados com uvas vinífera (BOULTON, 2001; FULCRAND et al., 2006; MONAGAS et al., 2006; LAGO-VANZELA et al., 2014). De forma geral, os vinhos tintos jovens apresentam uma coloração vermelha com uma tonalidade tendendo para o violeta-azul enquanto nos envelhecidos, uma cor vermelha com tonalidade marrom-alaranjada é percebida, muitas vezes definida como cor telha (LAGO-VANZELA, BAFFI, DA-SILVA, 2015).

Há um consenso de que o envelhecimento de vinhos elaborados com *Vitis vinifera* implica na evolução da cor e estabilização, permitindo assim que os vinhos permaneçam vermelhos por muitos anos. Em particular, os derivados piranoantocianinas estão envolvidos nesta estabilização (BROUILLARD, CHASSAING, FOUGEROUSSE, 2003; FREITAS, MATEUS, 2006). Por outro lado, em uvas americanas e seus híbridos, as antocianinas diglicosiladas presentes são menos reativas quando comparada as antocianinas monoglicosiladas, especialmente com relação a formação de adutos antocianina-taninos e piranoantocianidinas (MONAGAS, BARTOLOMÉ, 2009). Assim, vinhos que contêm predominantemente antocianinas glicosiladas na posição 3 e 5, geralmente, perdem sua cor inicial intensa depois de apenas alguns anos, o que explica por que os vinhos tintos de uvas não viníferas envelhecidos são mal vistos internacionalmente (BROUILLARD, CHASSAING, FOUGEROUSSE, 2003). Dentre as espécies não viníferas, Muscadine (*V. rotundifolia*) tem sido uma das cultivares mais estudadas no que diz respeito à estabilidade da cor de seus sucos e vinhos. No que se refere a antocianinas, esta cultivar é exclusivamente formada por diglicosídeos na forma não acilada (HUANG et al., 2009; TALCOTT, LEE, 2002) e seus sucos de uva e vinhos mostraram ser propensos à perda de cor durante o processamento e armazenamento (TALCOTT, LEE, 2002; TORSKANGERPOLL, ANDERSEN, 2005).

Diferentemente da uva Muscadine, estudos sobre envelhecimento acelerado de vinhos de BRS Violeta (LAGO-VANZELA et al., 2014), demonstraram que a estrutura molecular das antocianidinas tem efeito marcante sobre a sua estabilidade. Dentre os resultados mais notáveis, pode-se destacar que: antocianinas não aciladas, como os derivados da delphinidina e da petunidina, são menos estáveis que os derivados da cianidina, peonidina e malvidina, tal como foi relatado para vinhos elaborados com a uva Muscadine (TALCOTT, LEE, 2002); antocianinas não aciladas foram menos estáveis que as aciladas; e que as altas proporções das antocianinas diglicosiladas cumariladas dos vinhos BRS Violeta, estabilizam sua coloração vermelha (o grupo *p*-cumaril pode participar na formação de complexos de copigmentação inter- e intra-moleculares). Estes resultados mostraram que os vinhos de BRS Violeta se comportam de forma diferente de outros vinhos elaborados com uvas não viníferas durante o envelhecimento.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 *Matéria-prima: Uva BRS Violeta*

A uva BRS Violeta, safra 2016, foi doada pela Vinícola Góes, São Roque, São Paulo, localizada com as coordenadas geográficas 23 ° 31 '44 "S e 47 ° 08' 06" W, e 771 m acima do nível do mar (referido WGS84 datum, World Geodetic System 1984). A uva foi transportada de São Roque para o Laboratório de Processamento de Frutas e Hortaliças da UNESP, São José do Rio Preto, SP, em caixas com capacidade de 15 kg. No Laboratório, os cachos de uvas foram higienizados com água corrente, eliminando-se pequenas sujidades e bagas atacadas por pássaros e/ou insetos. Uma porção representativa do lote foi separada para realização da caracterização química da matéria-prima e, o restante foi reservado para elaboração do vinho.

#### 4.1.2 *Reagentes químicos e insumos utilizados para a elaboração do vinho*

Todos os reagentes químicos utilizados nas análises químicas apresentaram grau analítico. Para elaboração do vinho, o metabissulfito de potássio ( $K_2S_2O_5$ ) da marca BASF, bem como, as leveduras selecionadas (Mauriferm Y-904) e o preparado enzimático pectinolítico COAPECT PTE, ambos da Coatec Industrial e Comercial Ltda, Bento Gonçalves, RS, Brasil, foram doados pela Vinícola Góes, São Roque, São Paulo. A sacarose (Cosan 50 kg) foi adquirida no comércio local.

#### 4.1.3 *Carvalho granulado*

Os carvalhos granulados não tostado de origem francesa (*Quercus petraea*) e americana (*Quercus alba*) foram doados pela Empresa Exclusivas Arraez Bravo, Ciudad Real, Espanha (**Figura 7**). Suas dimensões apresentam comprimento entre 2 a 4 mm, largura entre 1 a 2 mm e espessura de aproximadamente, 2 mm, além de coloração marrom variando entre clara e escura. Além disso, os dois tipos de carvalhos são provenientes de madeira nova seca ao ar entre 18 a 36 meses, sendo que o francês é oriundo dos bosques do Centro da França e o americano dos bosques do centro dos Estados Unidos (dados fornecidos pelo fabricante).

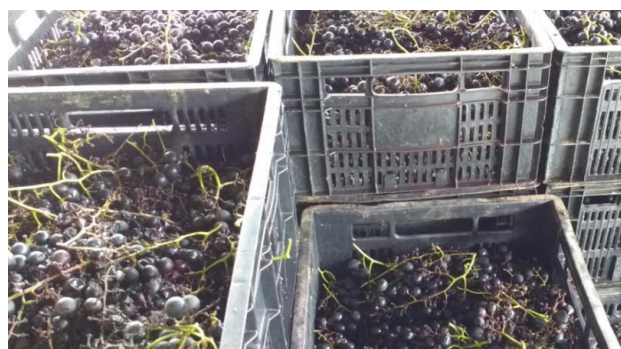
**Figura 7.** Carvalho granulado não tostado francês (A) e americano (B)



#### **4.1.4 Vinho**

O vinho jovem de BRS Violeta foi produzido na Vinícola Góes, município de São Roque, São Paulo. Para tanto, 174 kg de cachos de uvas foram pesados (**Figura 8**) e encaminhados para a desengaçadeira com eixo helicoidal em aço inox (**Figura 9A**), no qual as bagas foram separadas do engaço (14 kg) (**Figura 9B**) e esmagadas em uma rotação lenta (**Figura 9C**) para permitir a liberação do mosto fermentativo. O mosto e o bagaço foram imediatamente encaminhados, por bombeamento, para o tanque de aço inox de maceração/fermentação, no qual foram realizadas as etapas de sulfitação (adição de metabissulfito de potássio na proporção de 210 mg de  $K_2S_2O_5$ /kg de uva) (**Figura 10**) e despectinização (adição de enzima pectinolítica (COAPECT PTE, Coatec Industrial e Comercial Ltda, Bento Gonçalves, RS, Brasil), na proporção de 40 mg/kg de uva). Transcorrido duas horas, a fermentação alcóolica foi induzida pela inoculação de levedura selecionada (Mauriferm Y-904, Coatec Industrial e Comercial Ltda., Bento Gonçalves, RS, Brasil) na proporção de 200 mg/kg de uva.

**Figura 8.** Uvas BRS Violeta utilizadas para a elaboração do vinho jovem



O processo de vinificação foi controlado diariamente por medição da temperatura e da densidade relativa do mosto com o auxílio, respectivamente, de um termômetro e de um densímetro. Durante os seis primeiros dias de maceração/fermentação, com bombeamento uma vez por dia, a temperatura de 25°C foi mantida constante e realizou-se a chaptalização no momento que a densidade do mosto atingiu a densidade de 1.035 g/cm<sup>3</sup>, a fim de obter o vinho com um teor alcoólico entre 8,6 e 14% (v/v) (BRASIL, 2004).

**Figura 9.** Etapa de desengace e esmagamento da uva BRS Violeta para obtenção do mosto



No momento em que a densidade atingiu 1010 g/cm<sup>3</sup>, realizou-se a descuba e prensagem suave do bagaço com o auxílio de uma prensa de aço inoxidável, transferindo o vinho para outro tanque provido de um batoque hidráulico. Após 9

dias de fermentação lenta e observação do fim da fermentação realizou-se a trasfega. Concomitantemente, foi realizada nova sulfitação (140 mg de  $K_2S_2O_5/L$  de vinho) do vinho para inibição da fermentação malolática e, este foi mantido a 4°C em câmara fria para estabilização tartárica por 30 dias. A estabilização por frio provoca a formação de cristais dos sais de bitartarato de potássio, que posteriormente foram eliminados por precipitação, juntamente com as substâncias corantes instáveis (borras) por emprego de trasfega. Concluído o processo de vinificação, ocorreu a medição do volume produzido (100 L) e o cálculo do rendimento do vinho foi realizado (63%). O vinho foi então, acondicionado em bombonas de 25 L, tomando-se o cuidado de não deixar espaço vazio nos recipientes para evitar processos oxidativos, e transportado para o Laboratório de Processamento de Frutas e Hortaliças, IBILCE/UNESP, no qual foi acondicionado sob refrigeração até seu uso.

**Figura 10.** Etapa de sulfitação do mosto em tanque de aço inoxidável



## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Análises da matéria-prima

#### 4.2.1.1 Caracterização físico-química básica da uva BRS Violeta

Para a caracterização físico-química parcial da uva BRS Violeta foi empregado as seguintes análises, em triplicata, de acordo com as metodologias propostas pela AOAC (2005): *umidade* por método termogravimétrico (em estufa a vácuo a 70°C); *sólidos solúveis totais (STT)* por refratometria, sendo os resultados

expressos em °Brix a 25°C; *potencial hidrogeniônico (pH)* medido diretamente em peagâmetro e *acidez total titulável (ATT)* por volumetria potenciométrica, sendo os resultados expressos em g de ácido tartárico/100 g de uva.

#### **4.2.1.2 Determinação da concentração total de compostos fenólicos, antocianinas totais e atividade antioxidante da matéria-prima**

Para determinação da concentração total de compostos fenólicos e de antocianinas, bem como, de atividade antioxidante nas uvas, primeiramente, foi necessário realizar a extração dos compostos de interesse, em triplicata, utilizando metodologia descrita por Lago-Vanzela et al. (2011a, b) com modificações. Para tanto, porções de 50 g de bagas foram pesadas, isoladas das sementes, com o auxílio de uma faca de aço inoxidável, e homogeneizadas, com auxílio de mixer, com 25 mL de solução contendo metanol: ácido fórmico (97:3, v/v). Após esta etapa, o homogenato foi submetido a banho de ultrassom por 10 minutos. Visando a extração exaustiva dos compostos fenólicos contidos nas uvas, cada homogenato foi centrifugado (Modelo CR-G111 series, Hitachi) a 9400 g por 5°C durante 10 minutos, o sobrenadante obtido foi reservado sob refrigeração ( $\pm 7^\circ\text{C}$ ); e, o precipitado submetido a mais seis extrações consecutivas com 25 mL de solução contendo metanol:água:ácido fórmico (50:48,5:1,5, v/v/v), seguindo procedimento descrito anteriormente. Os sobrenadantes obtidos de cada repetição da extração foram unidos perfazendo uma única amostra.

Os extratos obtidos foram submetidos à rotoevaporação (Modelo Hei-VapAdvantage, Heidolph) a 35°C para retirada do metanol e, em seguida, o volume foi padronizado em um balão de 50 mL. Os extratos foram acondicionados em frascos de vidro âmbar adequadamente lacrados e, congelados a -80°C, para posterior realização das análises.

A determinação da concentração de compostos fenólicos totais (CFT) dos extratos foi realizada pelo método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, de acordo com Ough e Amerine (1988). Para a quantificação, utilizou-se uma curva analítica construída com ácido gálico numa faixa de linearidade de 25,0 - 500,0 mg/L. Os resultados foram expressos em mg equivalente de ácido gálico/kg de uva. Já a concentração de antocianinas totais (AT) foi realizada de acordo com o método de pH diferencial (GIUSTI, WROLSTAD, 2001), sendo que para a quantificação foi

utilizado uma curva analítica construída com malvidina 3,5-diglicosídeo numa faixa de linearidade de 0,0 -1190,0 mg/L. Os resultados foram expressos em mg de malvidina 3,5-diglicosídeo/kg de uva.

A determinação da atividade antioxidante (AA) dos extratos foram realizadas por meio do método DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila) (BRAND-WILLIAMS, CUVELIER, BERST, 1995) e pelo método de FRAP (Potencial antioxidante por redução férrica) (BENZIE, STRAIN, 1996), com concentrações obtidas por meio da curva padrão obtida com o trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-ácido carboxílico), para DPPH e FRAP, respectivamente. Para ambas as metodologias os resultados foram expressos em mmol de equivalentes de trolox/kg de uva.

#### ***4.2.2 Determinação das análises enológicas convencionais no vinho***

As metodologias empregadas para realização das análises enológicas convencionais do vinho estão descritas a seguir:

##### ***4.2.2.1 Teor alcoólico***

O teor alcoólico é definido pelo número de litros de etanol contidos em 100 L de vinho e foi determinado por densimetria, utilizando o densímetro Anton Paar DMA 45, de acordo com a metodologia de Rizzon (2010), obtendo os resultados em porcentagem (%).

##### ***4.2.2.2 Densidade relativa a 20°C***

A densidade relativa foi determinada pela relação expressa, em quatro casas decimais, da massa volumétrica (g/mL) do vinho a 20°C, com a massa volumétrica da água a mesma temperatura, de acordo com metodologia descrita por Rizzon (2010), utilizando densímetro Anton Paar DMA 45.

##### ***4.2.2.3 Concentração de sólidos solúveis totais***

O conteúdo de sólidos solúveis totais, expresso em °Brix, foi determinado utilizando um refratômetro de bancada ABBE, segundo AOAC (2005).

#### 4.2.2.4 Potencial hidrogeniônico (pH)

A determinação do potencial hidrogeniônico foi realizada diretamente pela leitura em um potenciômetro digital da marca Tecnal, modelo TEC 11, segundo a metodologia proposta pela OIV (2015).

#### 4.2.2.5 Cinzas

As cinzas correspondem ao resíduo da incineração do extrato do vinho após a sua evaporação. Para tanto, o conteúdo de cinzas do vinho foi determinado utilizando cadinho de porcelana, segundo a OIV (2012), por meio da equação 1 e expresso em g/L.

$$Cinzas = \frac{P_f - P_i}{V} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde:  $P_f$  – Peso do cadinho com a amostra;  $P_i$  – Peso do cadinho vazio; e,  $V$  – Volume da amostra.

#### 4.2.2.6 Acidez total, volátil e fixa

A acidez do vinho é uma combinação da acidez fixa e da acidez volátil e corresponde à soma dos ácidos tituláveis. Para tanto, o método consiste em uma titulação das amostras de vinho com uma solução padronizada de NaOH 0,1 N. O conteúdo de acidez total do vinho foi determinado segundo AOAC (2005), por meio das equações 2 e 3, a qual é expresso em meq/L e em g de ácido tartárico (principal ácido do vinho), respectivamente.

$$AT \text{ (meq/L)} = \frac{v \times N \times f \times 1000}{a} \quad (\text{eq.2})$$

$$AT \text{ (mg ácido tartárico/L)} = \frac{v \times N \times f \times MM}{a} \quad (\text{eq.3})$$

Onde:  $AT$  – Acidez total;  $v$  – Volume de NaOH gasto na titulação;  $N$  – Normalidade da solução de NaOH;  $f$  – Fator de correção da solução de NaOH; e,  $MM$  – Massa molar do ácido tartárico = 75, e  $a$  – Volume da amostra.

A análise de acidez volátil bruta foi realizada mediante a separação prévia dos ácidos voláteis por destilação por arraste a vapor e, posterior, determinação por volumetria de neutralização. O conteúdo de acidez volátil bruta do vinho jovem foi

determinado por meio das equações 4 e 5, a qual é expresso em meq/L e em g de ácido acético, respectivamente.

$$AV \text{ (meq/L)} = \frac{v \times N \times f \times 1000}{a} \quad (\text{eq.4})$$

$$AV \text{ (mg ácido acético/L)} = \frac{v \times N \times f \times MM}{a} \quad (\text{eq.5})$$

Onde: *AV* – Acidez total; *v* – Volume de NaOH gasto na titulação (mL); *N* – Normalidade da solução de NaOH; *f* – Fator de correção da solução de NaOH; *e*, *MM* – Massa molar do ácido acético = 60 g/mol), e *a* – Volume da amostra (mL).

A acidez inerente do dióxido de enxofre livre, arrastada com o destilado, foi subtraída seguindo recomendações da norma de Jaulmes (1951), no qual considerou-se completa influencia do dióxido de enxofre livre e somente a metade no caso do dióxido combinado. Logo, o conteúdo de acidez volátil corrigida do vinho jovem foi determinado por meio da equação 6, expresso em meq/L.

$$AVc \text{ (meq/L)} = AV - 500 \frac{N}{a} (2v' + v'') \quad (\text{eq.6})$$

Onde: *AVc* – Acidez volátil corrigida; *AV* – Acidez volátil (bruta), expresso em meq/L; *v'* – Volume gasto na primeira titulação; *v''* – Volume gasto na segunda titulação; *e*, *N* – Concentração normal de iodo, e *a* – Volume da amostra.

Por fim, a acidez fixa foi determinada pela diferença entre a acidez total e a acidez volátil, sendo expressa em meq/L de ácido tartárico.

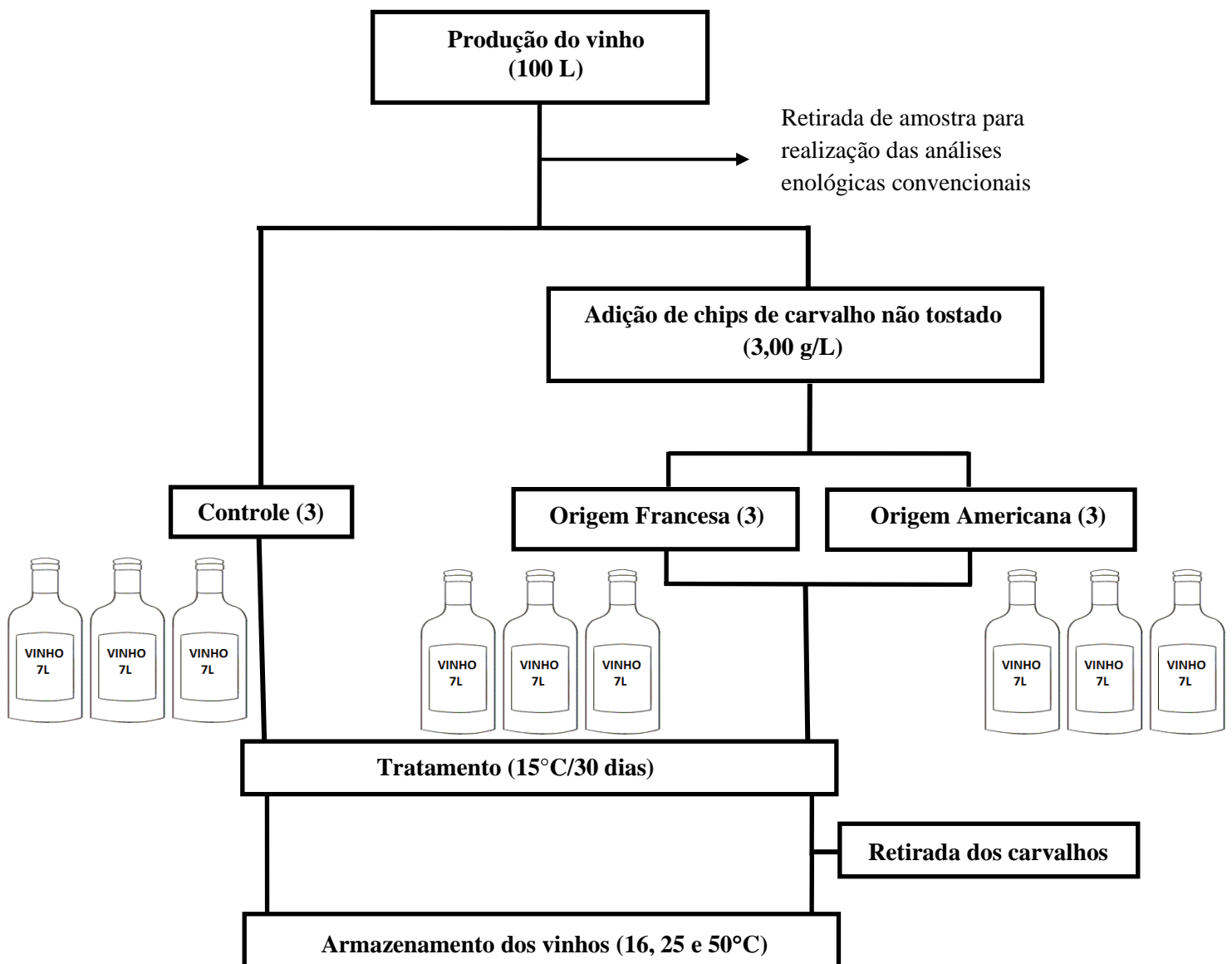
#### **4.2.2.7 Extrato seco (ES)**

O extrato seco do vinho foi determinado pelo método direto, segundo a metodologia da Rizzon (2010), que consiste em obter o extrato seco por meio da pesagem do resíduo após a evaporação do vinho em banho-maria, utilizando uma balança analítica, sendo o volume expresso em g/L de vinho.

#### 4.2.3 Tratamento do vinho BRS Violeta com carvalho granulado de duas origens diferentes e armazenamento sob diferentes temperaturas

Vinho jovem de BRS Violeta elaborado, com inibição da fermentação malolática, foi tratado com carvalhos granulados não tostado de origem americana (*Quercus alba*) e francesa (*Quercus petraea*), em triplicata (**Figura 11**) e, posteriormente, armazenado sob diferentes temperaturas durante 180 dias.

**Figura 11.** Fluxograma das principais etapas do tratamento do vinho BRS Violeta com carvalhos francês e americano e do seu posterior armazenamento durante 180 dias por diferentes temperaturas



Para o tratamento do vinho com carvalho foi utilizado uma dosagem de 3,00 g de carvalho/L de vinho durante 30 dias a 15°C, de acordo com a recomendação do fabricante. A porção de cada carvalho foi acomodada dentro de canutilhos de tela de aço inoxidável, com malha de aproximadamente 1 mm, para facilitar a sua retirada após o tratamento. Estes canutilhos contendo os carvalhos foram introduzidos em galões plásticos atóxicos (capacidade de 7 L), que por sua vez, foram preenchidos totalmente com vinho tinto jovem de BRS Violeta, sem deixar espaço vazio, de forma a garantir a ausência de ar no seu interior. Para permitir o contato do carvalho com o vinho de forma efetiva, duas vezes por dia os galões foram agitados manualmente, de forma similar, para homogeneização do vinho. Transcorrido os 30 dias de tratamento, retirou-se os canutilhos contendo o carvalho de cada galão de vinho, sendo estes então armazenados sob refrigeração para prosseguir com os experimentos. Três amostras de vinho jovem foram submetidas às mesmas condições experimentais, porém sem a adição do carvalho, e denominadas de vinho controle.

Para avaliar a evolução dos compostos fenólicos totais, antocianinas totais e poliméricas, atividades antioxidantes e parâmetros de cor dos vinhos após o tratamento com carvalho de origem francesa e americana sob diferentes temperaturas de armazenamento, os vinhos tratados com os carvalhos, bem como os vinhos controles foram transferidos para frascos de vidro de cor âmbar (125 mL), sendo os mesmos completamente preenchidos para evitar a oxidação das amostras. Estas amostras foram armazenadas em estufas, tipo B.O.D., a 16°C, 25°C e 50°C, simulando, respectivamente, o armazenamento nas vinícolas, o armazenamento nos estabelecimentos comerciais ou domicílios e para avaliar o envelhecimento acelerado dos vinhos. Em cada estufa foram colocadas amostras, em triplicata, correspondentes a análises periódicas durante os 180 dias.

O experimento foi conduzido segundo o delineamento em parcelas subdivididas, com a temperatura de armazenamento inteiramente ao acaso nas parcelas, em três níveis (16°C, 25°C e 50°C), com três repetições, e o tempo de estocagem nas subparcelas, em 8 níveis (0, 5, 15, 30, 60, 90, 130 e 180 dias).

#### **4.2.3.1 Análises físicas e químicas dos vinhos controle, após tratamento e armazenamento**

A determinação da concentração de compostos fenólicos totais (CFT), de antocianinas totais e das atividades antioxidantes durante o armazenamento dos vinhos foi realizada de acordo com a metodologia descrita no item 4.2.1.2. A porcentagem de antocianinas poliméricas formadas foi monitorada por meio do método de descoloração com bissulfito sódico (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006) e a análise da cor instrumental foi realizada em espectrofotômetro, modelo Color Flex45/0 (Hunterlab, EUA), utilizando software universal versão 4.10 com as seguintes configurações: iluminante D65 e observador a 10°. Com os valores absolutos das coordenadas retangulares  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  foi possível calcular, em coordenadas cilíndricas, a cromaticidade (Chroma –  $C^*$ ) e o ângulo hue ( $h^\circ$ ) (NDIAYE; XU; WANG, 2009).

#### **4.2.3.2 Cinética de degradação térmica de antocianinas totais**

A cinética de degradação foi calculada para antocianinas totais. A constante cinética de reação ( $k$ ) e o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) foram calculados pela cinética de primeira ordem a partir das seguintes equações:

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt \quad (\text{eq.7})$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (\text{eq.8})$$

onde  $C_0$  é o conteúdo de antocianinas totais iniciais (mg/L) e  $C_t$  é o conteúdo de antocianinas no tempo de reação ( $t$ ) (mg/L).

Por meio da equação de Arrhenius, a variação de  $k$  em função da temperatura de armazenamento foi construída e calculou-se a energia de ativação ( $E_a$ ) (eq. 9):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{eq.9})$$

Onde  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante ideal dos gases (8,314 L/mol.K) e  $T$  é a temperatura absoluta (K).

#### ***4.2.4 Análise dos resultados e ajustamento dos modelos cinéticos***

Os resultados obtidos de cor foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e seguido de teste de média Tukey. Os resultados referentes aos compostos fenólicos totais, antocianinas totais e poliméricas, atividades antioxidantes e cor dos vinhos durante o envelhecimento acelerado por 180 dias foram plotados para cada temperatura em função do tempo na tentativa de identificar padrões de comportamento. As análises estatísticas foram realizadas no programa estatístico IBM SPSS Statistics (SPSS Inc., IBM), versão 20.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Análises químicas básicas da uva BRS Violeta utilizada como matéria-prima para elaboração dos vinhos

Na **Tabela 5** estão apresentados os resultados da caracterização química da uva BRS Violeta. Observou-se uma umidade relativamente mais alta (79,92%) que a relatada por Nishiyama (2016) nas uvas híbridas BRS Carmem (Muscat Belly A e H 65.9.14 (BRS Rúbea)) (74,39%) e BRS Magna (BRS Rúbea x IAC 1398-21 (Traviú)) (73,69%), e similar a encontrada por Olivati (2016) na uva BRS Morena (79,48%). Em relação ao valor de pH, o valor médio encontrado está dentro da faixa descrita pelo comunicado técnico da Embrapa (entre 3,70 a 3,8) (CAMARGO, MAIA, NACHTIGAL, 2005) e, igual ao valor relatado por Rebello et al. (2013) (3,75) para esta cultivar e semelhante outras uvas (LAGO-VANZELA et al. 2011a) (BRS Clara (3,85) e BRS Morena (3,69)), tal com (Bordô (3,34) (LAGO-VANZELA et al. 2011b).

**Tabela 5.** Caracterização química parcial da uva BRS Violeta.

Determinações	Média ± Desvio Padrão
Umidade (%)	79,92 ± 0,96
pH	3,75 ± 0,01
ATT <sup>1</sup> (g de ácido tartárico/100 g de uvas)	1,16 ± 0,03
SST <sup>2</sup> (°Brix a 25°C)	19,18 ± 0,21
Compostos fenólicos totais (mg eq de ácido gálico/kg de uva)	4715,44 ± 17,48
Antocianinas totais (mg/kg, como malvidina 3,5-diglicosídeo)	5937,28 ± 449,34
Atividade antioxidante (FRAP) (mmol de trolox/kg de uva)	39,34 ± 2,98
Atividade antioxidante (DPPH) (mmol de trolox/kg de uva)	24,51 ± 0,70

<sup>1</sup>ATT: Acidez total titulável; <sup>2</sup>SST: sólidos solúveis totais.

A acidez titulável total (1,16 ± 0,03 g/100g) determinada neste estudo foi muito similar a encontrada por Rebello et al. (2013) para a mesma cultivar (1,11 g/100g) e, aproximadamente, 29% e 26% superiores aos valores encontrados por

Nishiyama (2016) nas uvas BRS Carmem (0,82 g/100g) e BRS Cora (0,86 g/100g), respectivamente.

Segundo a Embrapa, esta uva, em seu estágio ideal de maturação, pode atingir de 19 a 21°Brix (CAMARGO, MAIA, NACHTIGAL, 2005). As uvas utilizadas como matéria-prima para a elaboração do vinho apresentaram sólidos solúveis totais dentro desta faixa (**Tabela 5**), sendo este valor superior aos encontrados por De-Castilhos et al. (2015a) nas uvas BRS Rúbea (18,1°Brix) e BRS Cora (17,2°Brix), e por Olivati (2016) na cultivar BRS Morena (18,03°Brix).

A concentração de compostos fenólicos totais determinada na uva BRS Violeta foi elevada ( $4715,44 \pm 17,48$  mg de equivalente de ácido gálico (EAG)/kg de uva), quando comparada a outras uvas não viníferas, tal como uva Bordô (1130,0 mg EAG/kg de uva) (LAGO-VANZELA et al., 2011), BRS Magna (2243,23 mg EAG/kg de uva) e BRS Carmem (4229,59 mg EAG eq de ácido gálico/kg de uva) (NISHIYAMA, 2016). Ao comparar os dados do presente estudo com os relatados para uvas viníferas é possível observar que dependendo da safra, colheita, condições climáticas e outros fatores extrínsecos como estação do ano (clima), incidência da radiação UV e composição do solo, as concentrações de compostos fenólicos podem variar (GRANATO et al., 2016). Katalinic et al. (2010), por exemplo, após estudarem diferentes variedades de uvas tintas cultivadas na Croácia (Vranac, Trnjak, Rudežuša, Merlot, Babić, Lasin e Plavina) observaram concentrações entre 731 e 3486 mg EAG/kg de uva enquanto Pantelic et al. (2016), após determinarem a concentração de compostos fenólicos das cascas de sete uvas tintas viníferas (Cabernet Sauvignon, Merlot, Cabernet Franc, Shiraz, Sangiovese, Pinot Noir e Prokupac) cultivadas na Sérvia, relataram valores entre 7210 mg EAG/kg (Pinot Noir) e 12320 mg EAG/kg (Prokupac), que são muito superiores aos encontrados no presente estudo.

Quanto a concentração de antocianinas totais, o valor encontrado para a uva BRS Violeta foi muito superior (média de 5937 mg malvidina 3,5-diglicosídeo (mv35diglc)/kg uva) ao encontrado por Rebello et al. (2013) (3930 mg mv35diglc/kg de uva). Vale ressaltar que este trabalho citado realizou as análises de antocianinas por cromatografia líquida de alta eficiência. Os resultados obtidos também foram superiores quando comparada a outras cultivares não viníferas (*Vitis labrusca*): Bordô (1360 mg mv35diglc/kg de uva) (LAGO-VANZELA et al., 2011b) e Niágara

Rosada (146-3779 mg mv35diglc/kg de uva) (ABE et al., 2007), Marechal Foch (*Vitis rupestris* x *Vitis vinifera*) e Norton (*Vitis aestivalis*) (1116-2750 mg mv35diglc/kg de uva) (MUÑOZ-ESPADA et al., 2004), e dentro da faixa relatada para cultivares de uvas tintureiras como a Colobel e a Lomanto (4210-6030 mg de antocianina/kg de uva) (MAZZA, 1995).

Com relação aos resultados de atividade antioxidante, pode-se observar pela **Tabela 5** que o valor médio de atividade antioxidante na uva BRS Violeta determinado por FRAP (39,34 mmol de trolox por kg de uva) foi que os determinados, pelo mesmo método, para as uvas BRS Carmem (55,29 mmol de trolox por kg de uva) e BRS Magna (43,80 mmol de trolox por kg de uva) (NISHIYAMA, 2016). Já o valor médio de atividade antioxidante da uva BRS Violeta determinado por DPPH (24,51 mmol de trolox por kg de uva) foi inferior ao relatado para as cascas da uva Bordô ( $37,60 \pm 1,0$  mmol de trolox por kg de uva) (LAGO-VANZELA et al., 2011b), próximo ao relatado para a uva BRS Magna (23,09 mmol de trolox por kg de uva) (NISHIYAMA, 2016) e, superior ao relatado para a uva BRS Magna (15,38 mmol de trolox por kg de uva) (NISHIYAMA, 2016). Observa-se ainda, que de maneira geral, os valores de atividade antioxidante determinados pelo método de FRAP são superiores aos determinados para a mesma fruta pelo método de DPPH.

## 5.2 Determinações enológicas convencionais do vinho jovem de BRS

### Violeta

Na **Tabela 6** estão apresentadas as características enológicas convencionais determinadas para o vinho tinto jovem de BRS Violeta.

Segundo a Lei nº 7.678 de 8 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados de uvas e vinhos, alterada pela Lei nº 10.970 de 12 de novembro de 2004 (BRASIL, 2004) e regulamentada pelo Decreto nº 8.198, de 20 de fevereiro de 2014 (BRASIL, 2014), o vinho jovem elaborado a partir da uva BRS Violeta enquadra-se como vinho de mesa com teor alcoólico entre 8,6% e 14% em volume, podendo conter até uma atmosfera de pressão a 20°C. Lago-Vanzela et al. (2013), após analisar vinhos elaborados a partir de quatro safras (2009-2012) da uva BRS Violeta relataram teor alcoólico variando entre 11,4% e 12,0%. Já De-Castilhos et al. (2016), após avaliar o

efeito de pré-secagem de uva BRS Violeta anterior a fermentação alcoólica e o emprego de chapéu submerso como processos alternativos de vinificação, relataram a produção de vinhos jovens contendo de 13,4% a 14,8% de teor alcoólico. Há relatos na literatura de outros vinhos de mesa elaborados com uvas não viníferas e seus híbridos que apresentaram teor alcoólico dentro da faixa permitida pela legislação brasileira. Dentre eles pode-se citar os teores alcoólicos dos vinhos elaborados a partir das uvas: Isabel (*Vitis labrusca*), com 9,7% (DE-CASTILHOS et al., 2013); BRS Rúbea (Niágara Rosada x Bordô) e BRS Cora (Muscat Belly A x H.65.9.14), com 12,2% e 11,2%, respectivamente (DE-CASTILHOS et al., 2015a); e, Bordô (*Vitis labrusca*) e Carmem (Muscat Belly A x BRS Rúbea), com 11,73% e 12,81%, respectivamente (DE-CASTILHOS et al., 2015b).

**Tabela 6.** Determinações analíticas convencionais dos vinhos jovens de BRS Violeta (média  $\pm$  desvio-padrão) (n = 3).

<b>Determinações analíticas</b>	<b>Vinho elaborado</b>	<b>Limites preconizados pela legislação brasileira<sup>b</sup></b>
Teor alcoólico (% v/v)	9,62 $\pm$ 0,00	8,6 – 14
pH	3,69 $\pm$ 0,01	-
Acidez total (g/L, ácido tartárico ou meq/L)	8,81 $\pm$ 0,02 ou 117,44 $\pm$ 0,31	55 a 130 meq/L
Acidez volátil (g/L, ácido acético ou meq/L)	1,11 $\pm$ 0,02 ou 18,48 $\pm$ 0,39	Máximo de 20 meq/L
Acidez fixa (meq/L)	98,11	-
Densidade relativa	0,9869 $\pm$ 0,00	-
Cinzas (g/L)	3,38 $\pm$ 0,09	mínimo de 1,5 g/L
Extrato seco (g/L)	26,77 $\pm$ 1,49	-

<sup>b</sup>BRASIL, 1988, 2004.

Sabe-se que o teor alcoólico produzido durante o processo fermentativo está diretamente vinculado ao teor de açúcares fermentescíveis existentes na matéria-prima (MAZZOCHI, IDE, 1994). Deve-se ressaltar que o processo de fermentação dos açúcares inerentes à cultivar BRS Violeta não foi suficiente para atingir o grau alcoólico proposto pela legislação. Assim, a correção do teor de açúcar do mosto da uva BRS Violeta foi realizada pela inserção de sacarose na forma sólida

(chaptalização), sendo esta operação permitida pela legislação brasileira até 10%(BRASIL, 2004). Além do teor alcoólico, outras análises físico-químicas dos vinhos têm sido usadas como um importante suporte para o acompanhamento e controle da qualidade enológica.

Pela **Tabela 6** pode-se observar que o valor obtido para acidez total do vinho BRS Violeta foi relativamente alta, porém, está compreendida nos limites estabelecidos pela legislação brasileira (BRASIL, 2004), bem como dentro da faixa relatada na literatura para vinhos elaborados a partir de uvas não viníferas e seus híbridos (78,53 – 137,8 meq/L) (BIASOTO et al., 2014; DE-CASTILHOS et al., 2013, 2015a,b, 2016). No entanto, o valor encontrado para o vinho de BRS Violeta é superior aos relatados para vinhos elaborados a partir de uvas viníferas (55-92 meq/L) (GARCÍA-CARPINTERO et al., 2011; IZQUIERDO-CAÑAS et al., 2016; ALAÑÓN et al., 2013; BIMPILAS et al., 2016).

De forma geral, os vinhos novos contêm acidez volátil mínima, que foi produzida na fermentação alcoólica e, opcionalmente, na malolática (OUGH, 1992). Assim, a sanidade do vinho está veiculada aos baixos teores de acidez volátil (ZOECKLEIN et al., 1994). O resultado obtido desta análise indica que o vinho produzido da uva BRS Violeta apresenta qualidade microbiológica aceitável, com valor dentro da faixa preconizada pela legislação brasileira (BRASIL, 2004). Ao comparar o valor determinado no presente trabalho com outros relatados na literatura para uvas não viníferas e seus híbridos (5 – 9,8 meq/L) (DE-CASTILHOS et al., 2015; DE-CASTILHOS et al., 2013; DE-CASTILHOS et al., 2016), bem como para uvas viníferas (4,8 – 7,6 meq/L) (HERMOSÍN-GUTIÉRREZ et al., 2005; ALAÑÓN et al., 2013; GARCÍA-CARPINTERO et al., 2011) observa-se que é notoriamente superior. Estes valores de acidez volátil altos determinados no presente estudo tem relação com o estado sanitário das uvas.

Embora dentro dos limites aceitáveis pela legislação, os altos valores de acidez volátil que alcançaram os vinhos elaborados neste estudo indicam que, apesar das condições analíticas não favoráveis para o desenvolvimento de bactérias, sobretudo devido a elevada acidez e o baixo pH, houve uma atividade produtora de acidez volátil que não se pode atribuir exclusivamente as leveduras empregadas, o que leva a crer que há uma população bacteriana relativamente importante presente no mosto. Provavelmente, a seleção e higienização com água

corrente da uva que foi realizada na primeira etapa do processo de vinificação não foi suficiente para reduzir de forma notável a contaminação bacteriana.

Como o ideal é obter vinhos jovens contendo uma acidez volátil abaixo de 0,4-0,5 g/L, em trabalhos futuros, será necessário avaliar e determinar a origem desta população bacteriana visando reduzi-lá ao máximo possível e, assim, obter vinhos de melhor qualidade. Além disso, pequenas alterações no processo podem ser empregadas para ajudar neste objetivo, tal como: higienizar as uvas com água potável; selecionar as uvas, descartando as podres e as partes não desejadas como folhas; realizar uma sanitização das uvas com água quente contendo metabissulfito para eliminar a população bacteriana superficial das cascas das uvas e presentes nos engaços; bem como aumentar a dose de metabissulfito inicial adicionada ao mosto, prática esta comum na Europa quando a sanidade da uva colhida não é a mais adequada; e, por fim realizar uma lavagem das bagas em água potável.

A legislação não estabelece limites de acidez fixa para vinhos de mesa e de pH para qualquer tipo de vinho, porém, os valores de pH e acidez fixa encontrados estão relacionados com acidez total e volátil e, como estas estão dentro do permitido, os resultados das análises vêm corroborar para a caracterização físico-química do vinho. Segundo Amerine (1983), o pH auxilia na cor, sabor e qualidade microbiológica dos vinhos e, para que o vinho atinja níveis satisfatórios destas características, o pH deve ficar entre 3,1 e 3,6. O vinho de BRS Violeta apresentou pH de 3,69 sendo superior a outros vinhos de mesa (pH entre 3,13 e 3,4) (BARNABÉ, 2006; BIASOTO et al., 2014; DE-CASTILHOS et al., 2015b), e permanecendo dentro da faixa de vinhos finos (pH entre 3,24 e 3,78) (IZQUIERDO-CAÑAS et al., 2016; GARCÍA-CARPINTERO et al., 2011).

O extrato seco determinado no vinho BRS Violeta apresentou média de 26,77 g/L de vinho, sendo este valor superior ao relatado por De-Castilhos et al. (2013) em vinho Isabel (20,3 g/L), e inferior ao vinho elaborado a partir da cultivar Bordô (29,25 g/L, relatado por De-Castilhos et al. (2016)). A densidade relativa está relacionada com o teor alcoólico e os açúcares redutores do vinho, sendo que o valor médio encontrado nesse trabalho foi de 0,9869. Este valor está próximo ao relatado na literatura tanto para vinhos de mesa quanto para vinhos finos (DE-CASTILHOS, 2012; DE-CASTILHOS et al., 2013). Já a concentração média de cinzas foi de 3,38 g/L, atendendo as exigências da legislação brasileira.

Normalmente, o valor das cinzas é de aproximadamente 10% do extrato seco (RIZZON; MANFROI, 2006), que neste caso foi de 12%, confirmando os baixos valores de extrato seco no vinho.

### **5.3 Compostos fenólicos, antocianinas totais e poliméricas, e parâmetros de cor dos vinhos jovens antes e após o tratamento com carvalho granulado francês e americano**

Na **Tabela 7** estão apresentadas as concentrações totais de compostos fenólicos e de antocianinas, bem como de antocianinas poliméricas e os parâmetros de cor dos vinhos de uva BRS Violeta antes e após o tratamento por 30 dias a 15°C com carvalho granulado francês e americano.

O vinho tinto jovem BRS Violeta apresentou uma concentração de compostos fenólicos totais (mg de ácido gálico/L) superior a relatada por De-Castilhos et al. (2016) (1702,7 mg de ácido gálico/L), porém, inferior a faixa relatada nos estudos realizados por Lago-Vanzela et al. (2013, 2014) para a mesma cultivar de diferentes safras (2297 e 4266 mg de ácido gálico/L). Igualmente, a concentração de antocianinas determinada no vinho de BRS Violeta ( $876,43 \pm 27,46$  mg de malvidina 3,5-diglicosídeo/L) foi inferior a faixa (1866-2037) relatada por Lago-Vanzela et al. (2013) e ao valor médio (1555,35) descrito por Lago-Vanzela et al. (2014). Estes resultados deixam claro que a composição fenólica dos vinhos tintos jovens de BRS Violeta é influenciada significativamente pela safra analisada.

A contribuição de pigmentos poliméricos na concentração de antocianinas totais do vinho de BRS Violeta foi de 3,30%, valor este muito próximo ao relatado por Lago-Vanzela et al. (2014), que foi de 3,12%. Segundo estes autores, a formação de pigmentos poliméricos não é o principal caminho de transformação das antocianinas nativas da uva BRS Violeta, principalmente por o vinho conter baixas concentrações de flavan-3-óis. Estes compostos estão presentes nas cascas, sementes e engaço. Em estudo prévio sobre a uva BRS Violeta (REBELLO et al., 2013) encontrou-se baixo conteúdo de flavan-3-óis, em relação a variedades viníferas, em cascas e, especialmente, em sementes desta uva. Adicionalmente, como a elaboração do vinho de BRS Violeta tem um curto tempo de maceração, a

transferência destes compostos é menor, o que justifica os baixos valores encontrados.

**Tabela 7.** Compostos fenólicos totais (CFT), antocianinas totais (AT) e poliméricas (AP) e, parâmetros de cor dos vinhos jovens antes e após o tratamento com dois tipos de carvalho granulado (francês e americano)

Determinações	Vinho	Vinhos tratados com carvalho	
	Controle	Americano	Francês
CFT	2044,93 ± 46,74a	1997,65 ± 9,15a	2040,36 ± 6,99a
AT	876,43 ± 27,46a	930,63 ± 32,72a	922,70 ± 36,16a
AP	29,02 ± 1,32a	26,38 ± 1,10b	23,38 ± 1,23c
L*	2,27 ± 0,02a	1,12 ± 0,10c	1,63 ± 0,25b
C*	0,65 ± 0,00c	1,30 ± 0,24a	0,86 ± 0,05b
h°	328,93 ± 1,17a	317,47 ± 25,44a	332,21 ± 11,36a

\*CFT: expresso em mg de ácido gálico/L de vinho; AT e AP: expresso em mg de malvidina 3,5-diglicosídeo/L de vinho. Diferentes letras nos dados de uma mesma linha indicam diferenças significativas segundo Teste de Tukey a  $p < 0,05$ .

Quanto aos parâmetros de cor, a luminosidade ( $L^*$ ) do vinho foi muito próxima ao preto, resultados estes semelhantes aos relatados por Lago-Vanzela et al. (2013) para vinhos da mesma cultivar. No caso de vinhos tintos elaborados com uvas viníferas, poucos exemplos aproximam-se desta característica de cor e, dentre eles cita-se os vinhos elaborados com a uva tintureira Garnacha Tintorera (CASTILLO-MUNÓZ et al., 2009). Tal como observado por Lago-Vanzela et al. (2013), a cor do vinho de BRS Violeta apresentou um valor pequeno de Chroma ( $C^*$ ), indicando uma baixa pureza da cor. Além disso, os valores de hue ( $h^\circ$ ) estão exatamente de acordo com o tom violeta observado no vinho elaborado.

Após o tratamento do vinho de BRS Violeta com os carvalhos granulados, observa-se que as suas concentrações de compostos fenólicos totais e de antocianinas totais não diferiram significativamente do vinho controle. Resultados semelhantes foram observados com relação aos compostos fenólicos por Espitia-López et al. (2015), após tratamento de vinhos de uva Merlot com cubos (1 cm) de carvalho francês (*Quercus petraea*), na dosagem de 3 g/L, durante 6 meses. Os autores observaram um decréscimo nas concentrações de compostos fenólicos nos

primeiros 30 dias de armazenamento, que foi justificado pelo equilíbrio nas concentrações de compostos fenólicos entre o vinho e a madeira de carvalho. Cejudo-Bastante et al. (2011) relataram resultados semelhantes ao do presente estudo com relação às antocianinas, após avaliar o efeito tanto da técnica de micro-oxigenação antes e depois da fermentação malolática, como do tratamento de vinho tinto Merlot com carvalho americano (*Quercus alba*) não tostado, na dosagem de 7 g/L, durante 25 dias a 16°C foi avaliado. Estes autores relataram que, após o tratamento com carvalho, não foram observados decréscimos significativos nas concentrações de antocianinas do vinho. Vale ressaltar que houve a etapa de micro-oxigenação previamente ao tratamento com carvalho, com o intuito de reproduzir os processos oxidativos do vinho durante o seu envelhecimento em barris de carvalho.

Já Gortzi et al. (2013) investigaram o efeito do tratamento de vinhos tintos elaborados a partir das uvas viníferas Cabernet e Syrah, com cubos de carvalho (1 cm) francês (*Quercus alba*), nas dosagens de 1 g e 2 g para cada 750 mL de vinho durante 20 dias. Os autores observaram que as concentrações de compostos fenólicos variaram (260-3000 mg de ácido gálico/L) com o tempo de tratamento e em função da variedade utilizada para elaboração do vinho. Isto porque os vinhos de Syrah apresentaram maiores concentrações dos compostos à medida que transcorreu o tempo de tratamento e com o aumento da dosagem de carvalho empregada no tratamento. Del Álamo et al. (2010) reforçaram este fato ao relatarem que a espécie e origem geográfica da madeira utilizada, bem como a dosagem de carvalho empregada e o tempo de exposição do carvalho com o vinho durante o tratamento influenciam de forma notória na liberação dos componentes da madeira para o vinho. Já para os vinhos de Cabernet, com o aumento da dosagem de carvalho foi observado um aumento na concentração de compostos fenólicos nos primeiros 10 dias de tratamento seguido de uma redução nos 10 dias posteriores (completando 20 dias). Os autores sugeriram, corroborados por Burin et al. (2011), que o aumento na dosagem de carvalho no tratamento do vinho Cabernet possibilitou maior transferência de compostos da madeira para o vinho que reagiram com outros compostos presentes no meio, resultando em um efeito negativo na concentração final de compostos fenólicos. Segundo Burin et al. (2011), reações como polimerização e oxidação podem resultar em decréscimo na atividade dos grupos hidroxilas dos compostos fenólicos e, por conseguinte, reduzir sua

reatividade com o reagente de Folin Ciocalteu, que é utilizado para a análise quantitativa destes compostos. Em consequência, os valores referentes a concentração de compostos fenólicos em alguns vinhos podem estar subestimados. Reações desta natureza podem ter ocorrido nos vinhos de uva BRS Violeta tratados com carvalho, uma vez que o tratamento foi realizado com uma dosagem (3,00 g/L) maior que a empregada no referido trabalho por um tempo mais prolongado (30 dias).

Vale ressaltar que a composição fenólica das uvas viníferas Cabernet e da Syrah são diferentes da relatada para a uva BRS Violeta. Por exemplo, sabe-se que a uva Cabernet é rica em antocianinas acetiladas enquanto que a Syrah é rica não somente em antocianinas acetiladas, mas também em antocianinas cumariladas. Além disso, a Syrah contém maior quantidade de flavonóis que a uva Cabernet, bem como Syrah tem taninos menos adstringentes enquanto a Cabernet é uma variedade que contém grandes quantidades de flavan-3-óis que levam a uma maior adstringência dos vinhos, necessitando de períodos de envelhecimento em barris de médio a longo tempo. Deve-se levar em conta que as reações que afetam os compostos fenólicos dos vinhos nunca devem ser consideradas de forma separada, uma vez que as diferentes classes de compostos fenólicos interagem por meio de vários processos (copigmentação, formação de pigmentos antociânicos do tipo piranoantocianinas) que interferem na reação concreta que se está avaliando de antocianinas monoméricas.

No presente estudo, após o tratamento com carvalho houve diminuição das antocianinas poliméricas nos vinhos (**Tabela 7**), especialmente no vinho francês, que pode ser explicado em virtude do carvalho francês ser mais poroso e menos denso, possivelmente necessitando de mais oxigênio do que o vinho americano. Os pigmentos poliméricos ficam retidos nos poros da madeira e a consequência é que ele pode contribuir mais para a perda de pigmentos poliméricos (DEL ALAMO et al., 2010).

Baiano et al. (2016) avaliaram o efeito do tratamento de vinhos italianos elaborados com as variedades viníferas Aglianico e Montepulciano com carvalho francês (*Quercus petraea*; 16 x 5 x 1 mm), na dosagem de 3 g/L durante 40 dias a 17°C. Estes autores relataram que as concentrações de antocianinas totais (mg/L, expressa em malvidina 3-glicosídeo) variaram entre 140-571 mg/L para os vinhos de

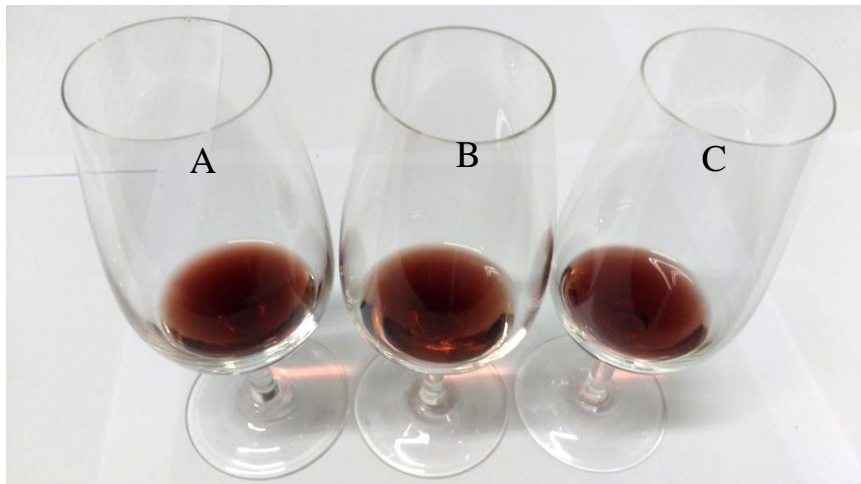
Aglíanico e de 238-551 mg/L para os vinhos de Montepulciano. Além disso, o tratamento com o carvalho favoreceu a polimerização das antocianinas, sendo que os percentuais de antocianinas poliméricas encontrados nestes vinhos em relação a concentração de antocianinas totais foram de 84% e 57%, respectivamente, para Aglianico e Montepulciano. Valores estes, superiores aos encontrados no presente estudo para o vinho de BRS Violeta tratado com carvalho francês e americano, o que já era esperado pelo fato de que as uvas viníferas contêm maior quantidade de flavan-3-óis que originam maior quantidade de pigmentos poliméricos antociânicos.

Já com relação à cor dos vinhos de BRS Violeta, é possível observar que houve diminuição nos valores de luminosidade ( $L^*$ ) referentes aos vinhos tratados com carvalho, bem como houve aumento na saturação de cor ( $C^*$ ), sendo o menor valor de  $L^*$  e o maior de  $C^*$ , determinados para os vinhos tratados com o carvalho americano. Embora não tenha ocorrido aumento nas concentrações de compostos fenólicos e antocianinas totais, estes resultados podem ser justificados pelo fato de que os possíveis derivados de antocianinas formados durante o tratamento com o carvalho contribuíram com novas cores que influenciaram nos valores de  $L^*$  e  $C^*$  (REVILLA, GONZÁLES-SAN JOSE, 2001). O estudo realizado por Gortzi et al. (2013), citado anteriormente, também demonstrou um aumento nos valores de  $C^*$  a medida que houve aumento no tempo de tratamento dos vinhos, Syrah e Cabernet, tratados com carvalho francês (*Quercus alba*), bem como das dosagens do carvalho empregadas. Os autores explicam que a cor deve estar, a princípio, diretamente relacionada aos níveis de antocianinas, dado que, a concentração muda durante o envelhecimento. Assim, quando as antocianinas estão envolvidas em reações de oxidação ou polimerização, suas concentrações diminuem, reduzindo a cor vermelha. Entretanto, o que se sabe incontestavelmente sobre a cor dos vinhos é que os pigmentos derivados das antocianinas, tanto os do tipo piranoantocianinas como os adutos entre antocianinas e taninos (flavan-3-óis), é que são mais estáveis frente as variações de pH e, praticamente, todos contribuem para a cor real do vinho (no seu pH, que no caso do presente estudo é de 3,7), embora a contribuição das antocianinas monoméricas, nativas da uva, seja um pouco pobre de 8 a 10 % (HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2007).

Por fim, os valores de hue ( $h^\circ$ ) dos vinhos não apresentaram diferença significativa, todos com tom na faixa do sólido compreendida para o vermelho

arroxeadado. Na **Figura 12** estão ilustrados os vinhos tratados com carvalho de origem francesa e americana, bem como o vinho controle submetido as mesmas condições experimentais.

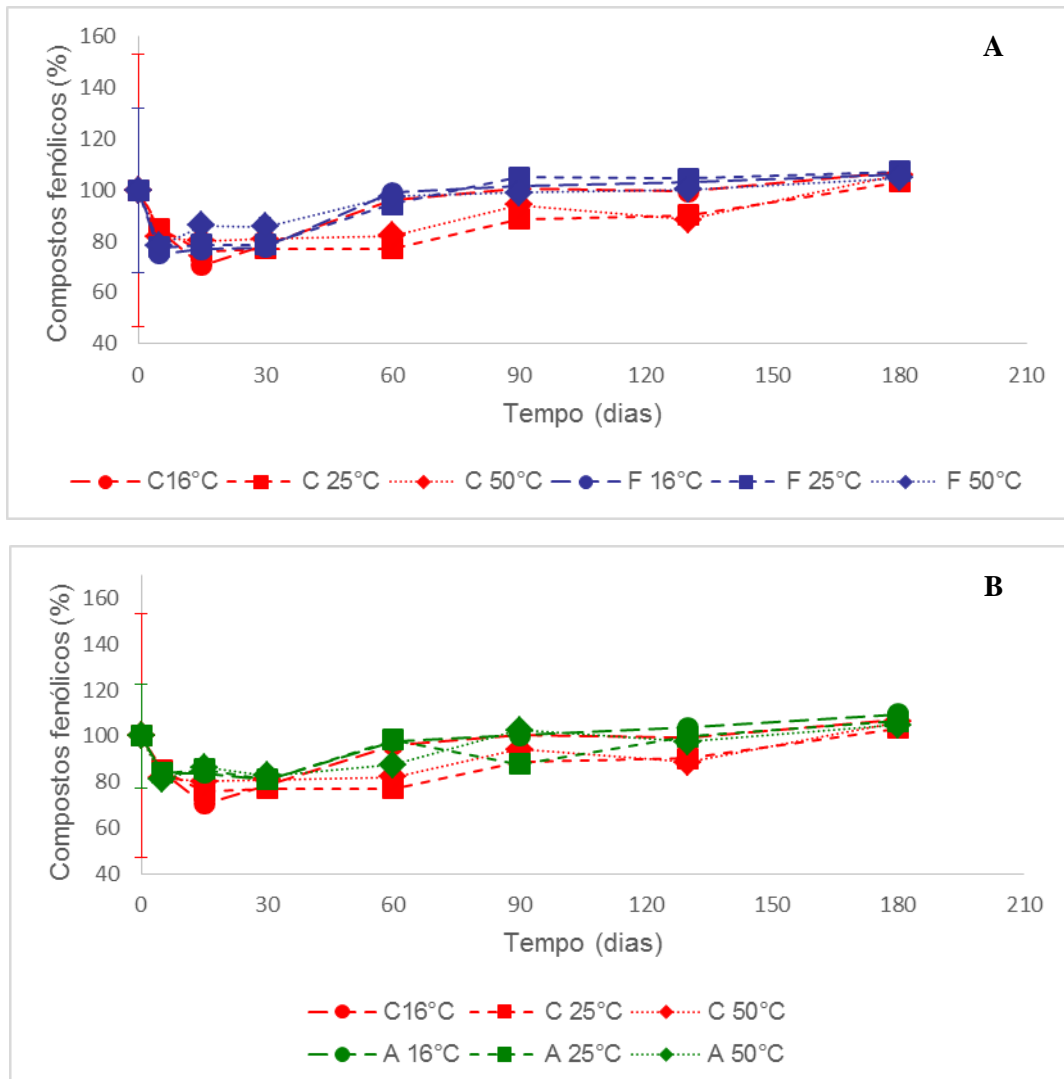
**Figura 12.** Vinhos tintos jovens de BRS Violeta logo após o tratamento com carvalho: A, vinho tratado com carvalho americano; B, vinho controle; e, C, vinho tratado com carvalho francês



#### **5.4 Evolução dos compostos fenólicos totais e antocianinas totais e poliméricas, atividade antioxidantes e cor dos vinhos jovens de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês e americano e submetidos a diferentes temperaturas de armazenamento**

O efeito de duas variáveis, tempo (180 dias) e temperatura (16°C, 25°C e 50°C), na evolução dos compostos fenólicos de vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (**Figura 13A**) e americano (**Figura 13B**) foi avaliado. Em ambos os casos, os referidos resultados foram comparados com os obtidos a partir da análise do vinho controle armazenado nas mesmas condições experimentais e expressos em porcentagem.

**Figura 13.** Evolução dos compostos fenólicos totais (%) para os vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (A) e com carvalho granulado americano (B), sendo os valores de ambos comparados com o vinho controle nas diferentes temperaturas (● 16°C, ■ 25°C, ▲ 50°C)



C: Vinho controle, A: Vinho tratado com carvalho americano, F: Vinho tratado com carvalho francês

Diante destes resultados foi possível observar que a temperatura não influenciou o conteúdo de fenólicos totais dos vinhos tintos de BRS Violeta durante os 180 dias de armazenamento. Nos primeiros 15 dias de armazenamento, houve reduções (13,74% - 29,5%) no conteúdo de compostos fenólicos totais em praticamente todos os tratamentos. Entre 15 e 90 dias, é possível verificar um ligeiro aumento (2,11% - 26,42%) em todos os tratamentos e após os 90 dias

aparentemente observa-se um processo de estabilização dos compostos fenólicos totais. Estes resultados são decorrentes da análise de compostos fenólicos ter sido realizada com o reagente de Folin-Ciocalteu. Frente a este reagente, o comportamento dos distintos tipos de compostos fenólicos não é o mesmo, o qual, também é aplicável aos produtos resultados da degradação dos compostos fenólicos iniciais, aos quais podem deixar de reagir ou reagir mais ou menos igual aos compostos que os geraram anteriormente a degradação.

No caso de vinhos de uvas viníferas, a evolução dos compostos fenólicos durante o envelhecimento dos vinhos em garrafa é conhecida por sua complexidade. Isto porque estes compostos podem participar de numerosas reações químicas que são influenciadas por diversos fatores que incluem a composição química da uva, a temperatura e o tempo de estocagem, a exposição a luz e o conteúdo de oxigênio.

Reduções de compostos fenólicos foram observadas por Baiano et al. (2016) após avaliar o efeito do tratamento de vinhos italianos das variedades Aglianico e Montepulciano com carvalho francês (*Quercus petraea*) durante 40 dias a 17°C seguido do armazenamento por 12 meses. No entanto, o vinho de Montepulciano apresentou uma redução significativa dos compostos fenólicos (23,8%) enquanto que para o vinho de Aglianico a redução foi de apenas 2,9%. Além do fato já comentado da reatividade dos compostos fenólicos frente ao reagente de Folin-Ciocalteu, deve-se levar em consideração que se a degradação dos compostos fenólicos do vinho envolve reações de polimerizações (que podem afetar os compostos de uma mesma classe ou de diversas classes, como os pigmentos poliméricos do tipo antocianina-tanino), pode ocorrer formação de macromoléculas insolúveis no vinho que acabam precipitando. Desta forma, obviamente estes compostos que deixam de estar solubilizados no vinho não são mais medidos utilizando a análise com o Folin-Ciocalteu ou contribuem para a atividade antioxidante do vinho. Nos vinhos de uvas viníferas muito envelhecidos se observam estes precipitados e, algumas vezes, formam uma película aderida na parede interna das garrafas. Há poucas informações na literatura especializada sobre o envelhecimento de vinhos elaborados com uvas não viníferas e o efeito deste processo sobre a sua composição fenólica. Lago-Vanzela et al. (2014), após avaliarem o efeito do envelhecimento acelerado em vinho tinto de BRS Violeta (sem nenhum tratamento) nas temperaturas de 15°C, 25°C, 35°C e 50°C, observaram nos

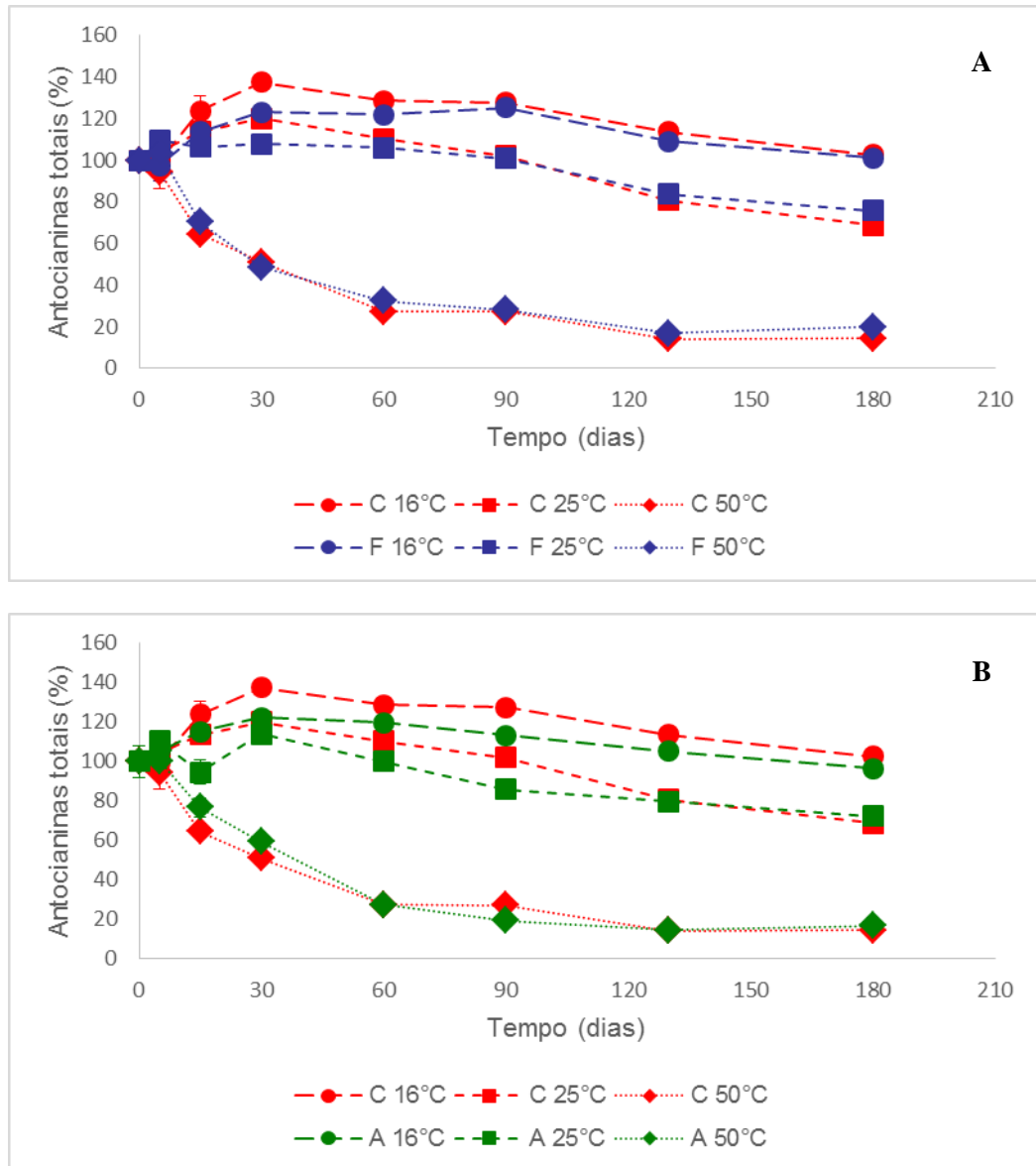
primeiros 30 dias de armazenamento uma alternância entre decréscimos e aumentos nas concentrações de compostos fenólicos. Após 120 dias de armazenamento concluíram que a temperatura praticamente não teve efeito sobre a concentração de compostos fenólicos, exceto pela temperatura de 50°C, no qual foi observado perda de 23%. Comportamento semelhante de estabilização pode ser observado no presente estudo em todos os vinhos de BRS Violeta, mesmo com os tratados com carvalho. A adição dos carvalhos a estes vinhos do presente estudo indica, segundo os resultados, que não afeta o vinho fazendo-o perder compostos fenólicos que, por sua atividade antioxidante, contribuem positivamente aos efeitos saudáveis atribuídos ao consumo moderado de vinho. Estes resultados são positivos, uma vez que o objetivo principal da adição dos carvalhos ao vinho é modificar o aroma do vinho ao fornecer notas de madeira e auxiliar na estabilização da cor, embora este segundo efeito não tenha sido tão evidente, com base nos resultados obtidos no presente estudo.

Com relação as antocianinas totais (%), os resultados obtidos estão apresentados na **Figura 14**, sendo que na **Figura 14A** estão apresentados os referentes aos vinhos tratados com carvalho francês e na **Figura 14B** os referentes aos vinhos tratados com carvalho americano, sendo que em ambos os casos os referidos resultados foram comparados com o vinho controle nas mesmas condições experimentais.

Diante dos resultados apresentados, é possível notar que um aumento mais pronunciado das antocianinas é observado na temperatura de 16 °C com 30 dias de armazenamento quando comparado a de 25°C, seguido por decréscimo gradativo após os 90 primeiros dias.

A partir deste tempo, principalmente na temperatura de 50°C, houve perdas significativas no conteúdo de antocianinas totais (controle 85,5%; francês 80,01% e americano 83,34%), quando comparado aos valores no tempo zero. Resultado similar foi obtido por Lago-Vanzela et al. (2014) ao analisarem o efeito do envelhecimento acelerado em vinho tinto de BRS Violeta (sem nenhum tratamento) nas temperaturas de 15°C, 25 °C, 35°C e 50°C. Após 120 dias de envelhecimento acelerado foi possível observar perda na concentração de antocianinas totais, sendo que a 15°C houve 40% de redução, seguido de perdas mais elevadas nos vinhos envelhecidos a 25°C (50%), 35°C (88%), e a 50°C (96%).

**Figura 14.** Evolução das antocianinas totais (%) para os vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (A) e com carvalho granulado americano (B), sendo os valores de ambos comparados com o vinho controle nas diferentes temperaturas (● 16°C, ■ 25°C, ▲ 50°C)



C: Vinho controle, A: Vinho tratado com carvalho americano, F: Vinho tratado com carvalho francês

Ao comparar os resultados do presente estudo com outros similares realizados com uvas viníferas, pode-se explorar o estudo realizado por Baiano et al. (2016), que avaliou o efeito do tratamento de vinhos italianos das variedades Aglianico e Montepulciano com carvalho francês (*Quercus petraea*) durante 40 dias a 17°C seguido do armazenamento por 12 meses na concentração de antocianinas. Os autores relataram que as antocianinas monoméricas diminuíram cerca de 82,5%

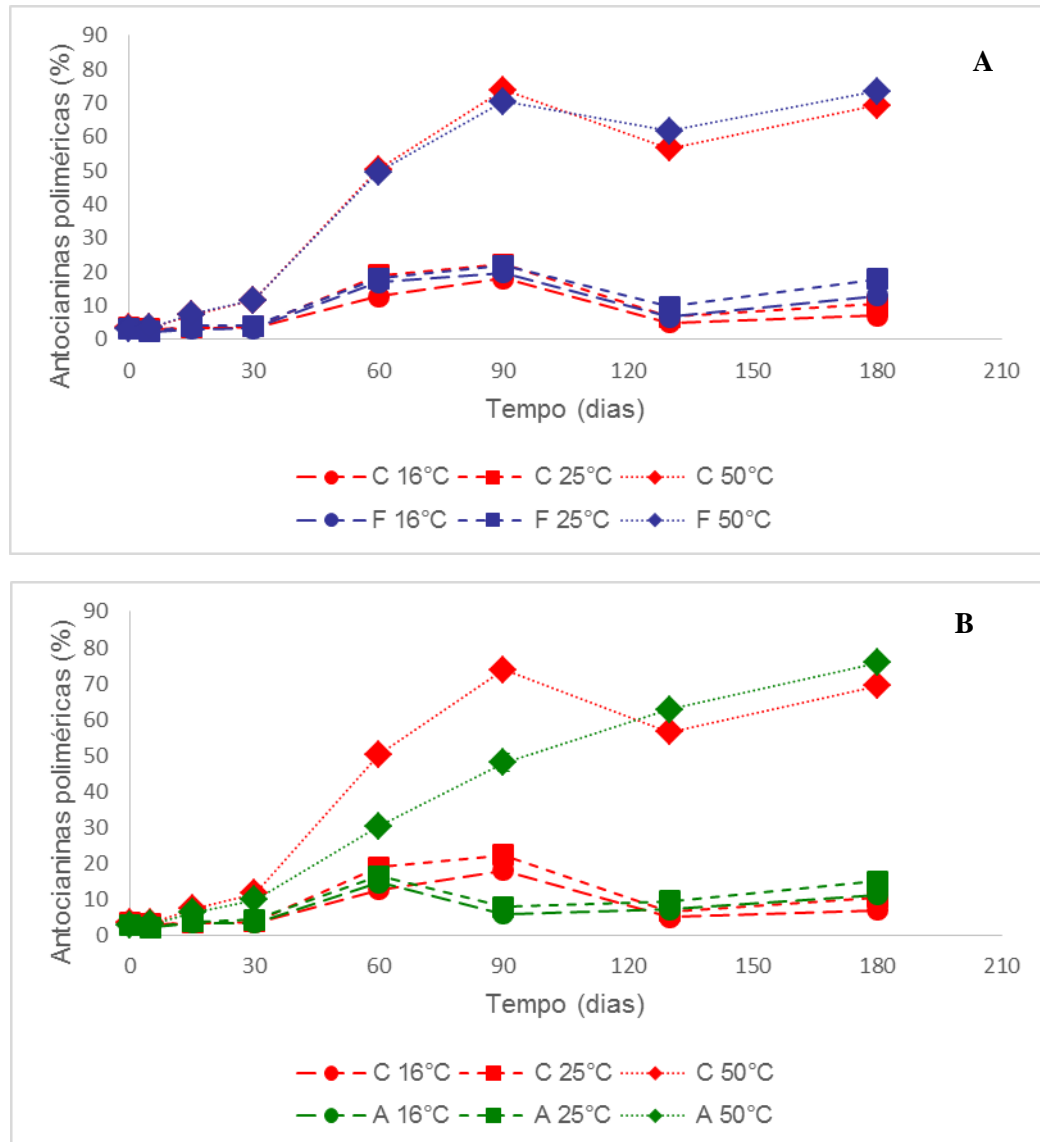
e 66,5% em relação aos vinhos controles e, 94% e 82,4% em relação aos vinhos de Aglianinco e de Montepulciano tratados com carvalho, respectivamente. Estes resultados indicaram que as reações típicas de envelhecimento responsáveis pela diminuição na concentração de antocianinas ocorrem mais rapidamente no vinho tratado com carvalho que nas amostras não tratadas.

Observando detalhadamente a **Figura 14**, no presente estudo, a evolução das antocianinas dos vinhos tratados ocorre de forma mais rápida, porém não muito, quando comparado a do vinho controle, na temperatura mais baixa (16°C), no entanto é muito similar na temperatura de 50°C. Comparativamente com os vinhos de uvas viníferas, deve-se ressaltar que o grupo 5-glicosídeo presente nas antocianinas diglicosiladas, características das uvas não viníferas e que não está presente nas uvas viníferas, confere maior estabilidade as antocianinas na medida que aumenta o número de posições da antocianidina que estão substituídas e, por conseguinte, aumenta a estabilidade da antocianina resultante. Além disso, limita a reatividade das antocianidinas diglicosiladas, sobretudo no caso das antocianinas que são diglicosiladas e cumariladas, que podem formar complexos de copigmentação tanto intra- como intermoleculares.

Na **Figura 15** estão apresentados os resultados referentes as antocianinas poliméricas (%) formadas nos vinhos de BRS Violeta, sendo que na **Figura 15A** estão apresentados os valores referentes aos vinhos tratados com carvalho francês e na **Figura 15B** estão os referentes aos vinhos tratados com carvalho americano, sempre comparando os resultados com os obtidos para o vinho controle nas mesmas condições experimentais.

É possível observar para todos os vinhos que durante os primeiros 90 dias de armazenamento, houve um aumento pronunciado do conteúdo de antocianinas poliméricas, principalmente para os submetidos a temperatura de 50°C. Nos próximos 90 dias de armazenamento, houve uma alternância entre decréscimos e aumentos nas concentrações de compostos fenólicos para os vinhos controle e tratados com carvalho francês, enquanto que nos vinhos tratados com carvalho americano nota-se uma elevação na porcentagem de antocianinas poliméricas.

**Figura 15.** Evolução das antocianinas poliméricas (%) para os vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (A) e com carvalho granulado americano (B), sendo os valores de ambos comparados com o vinho controle nas diferentes temperaturas (● 16°C, ■ 25°C, ▲ 50°C)



C: Vinho controle, A: Vinho tratado com carvalho americano, F: Vinho tratado com carvalho francês

No final do tempo de armazenamento (180 dias), não houve grandes diferenças entre as porcentagens de antocianinas poliméricas formadas nas amostras de vinho controle e nas amostras dos vinhos tratados com carvalho, armazenadas a 16°C (7,04% - 12,92%) e 25°C (10,47% - 17,78) enquanto que para a temperatura de 50°C, os vinhos controle, tratados com carvalho francês e com carvalho americano apresentaram, respectivamente, 60,31%, 63,47% e 75,77% de

antocianinas poliméricas. Diante dos resultados, observa-se que o tratamento com carvalho granulado favoreceu a polimerização das antocianinas, especialmente o com carvalho de origem americana. Isto pode ser explicado pelo fato de que menor quantidade de elagitaninos no carvalho resulta em menor proteção frente aos processos oxidativos, que é uma das vias que favorecem a polimerização das antocianinas, embora esta se dê exclusivamente por reações entre antocianinas e flavan-3-óis (NAVARRO et al. 2016a; NAVARRO et al., 2016b).

Para compreender os mecanismos de degradação das antocianinas nestes vinhos, determinou-se a cinética de degradação durante todo o período de armazenamento (**Anexos**), e os parâmetros da constante cinética de reação ( $k$ ) e tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) foram calculados (**Tabela 8**).

O modelo cinético para antocianinas foi assumido como de primeira ordem e os tempos de meia vida ( $t_{1/2}$ ) diminuíram à medida que a temperatura do tratamento foi aumentada para todos os vinhos, sendo encontrado valor superior para o vinho tratado com carvalho francês. O baixo valor encontrado para  $t_{1/2}$  a 50°C sugere claramente que as antocianinas do vinho BRS Violeta são altamente sensíveis à degradação térmica durante o envelhecimento acelerado, valores estes semelhantes ao encontrado por Lago-Vanzela et al. (2014).

A diminuição das antocianinas totais durante o envelhecimento dos vinhos tintos jovens elaborados com uvas viníferas (por 26 meses a 13°C) revelou diferenças nos parâmetros cinéticos de acordo com a variedade de uva, sendo estes resultados atribuídos à composição química e ao pH de cada vinho (MONAGAS et al., 2006). O último estudo relatou valores de  $t_{1/2}$  no intervalo de 15,5-31,2 meses enquanto que os vinhos BRS Violeta armazenados a 16°C foram os que obtiveram maior  $t_{1/2}$ , destacando-se assim o vinho tratado com carvalho francês que apresentou um valor de 23,1 meses (693 dias, **Tabela 8**).

**Tabela 8.** Parâmetros de cinética de degradação e energia de ativação ( $E_a$ ) de antocianinas a 16, 25 e 50°C por 180 dias.

Tratamento	Temperatura (°C)	$k$ (dias <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dias)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)
C	16	$1,5 \times 10^{-3}$	462	0,81	40,14
	25	$3,4 \times 10^{-3}$	204	0,95	
	50	$9,4 \times 10^{-3}$	74	0,88	
F	16	$1,0 \times 10^{-3}$	693	0,71	45,71
	25	$2,2 \times 10^{-3}$	315	0,95	
	50	$7,8 \times 10^{-3}$	89	0,82	
A	16	$1,3 \times 10^{-3}$	533	0,83	45,96
	25	$2,3 \times 10^{-3}$	301	0,79	
	50	$9,7 \times 10^{-3}$	71	0,82	

C: Vinho controle, A: Vinho tratado com carvalho americano, F: Vinho tratado com carvalho francês

Através da equação de Arrhenius, os valores de energia de ativação para as antocianinas dos vinhos controle, francês e americano foram determinadas como sendo, respectivamente, de 40,14 kJ/mol, 45,71 kJ/mol e 45,96 kJ/mol, demonstrando que para os vinhos tratados com carvalho é necessária energia superior para que as reações ocorram. Valor próximo de energia de ativação (47,36 kJ/mol) foi relatado por Lago-Vanzela et al. (2014), após avaliarem o efeito do envelhecimento acelerado em vinho tinto de BRS Violeta (sem nenhum tratamento) nas temperaturas de 15°C, 25°C, 35°C e 50°C. Esta diferença nos resultados pode ser atribuída as diferenças na composição dos vinhos de ambos os estudos, não só no que se refere as antocianinas como também a outros compostos fenólicos que podem apresentar efeito protetor contra degradação.

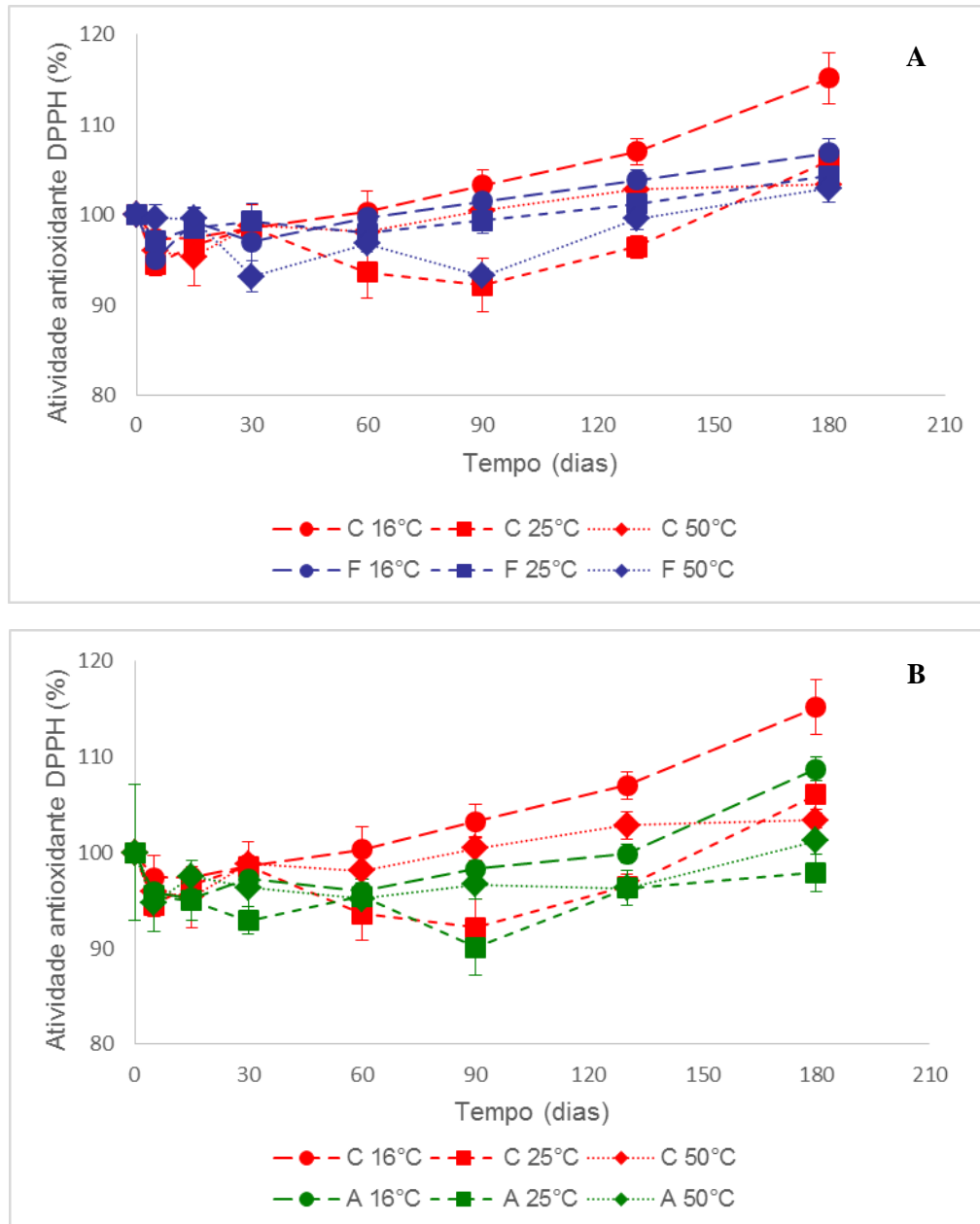
A atividade antioxidante também foi monitorada durante os 180 dias de armazenamento nas três temperaturas estudadas. Sabe-se que não há um ensaio único que forneça a informação necessária para sua avaliação (AGUIRRE et al., 2010; HUANG et al., 2005; PILJAC et al., 2005).

Assim, no presente estudo, a capacidade antioxidante dos vinhos jovens e envelhecidos foi determinada pelos ensaios de DPPH e FRAP. Na **Figura 16** estão apresentados os resultados referentes as atividades antioxidantes (%) formadas nos vinhos de BRS Violeta, por meio do método DPPH, sendo que na **Figura 16A** estão apresentados os valores referentes aos vinhos tratados com carvalho francês e na **Figura 16B** estão os referentes aos vinhos tratados com carvalho americano, sempre comparando os resultados com os obtidos para o vinho controle, nas mesmas condições experimentais.

Segundo Lago-Vanzela et al. (2014), o vinho constitui um sistema dinâmico, em evolução contínua, no qual ocorrem numerosas reações envolvendo polimerização e condensação entre os seus compostos fenólicos, durante o processo de envelhecimento. Assim, estas reações sem dúvida, afetam a sua estrutura e, muito provavelmente, as atividades antioxidantes.

No que diz respeito à base destes métodos, segundo Huang et al., (2005), FRAP mede a capacidade de uma amostra em reduzir metais, sendo considerada uma reação que envolve transferência de elétrons (TE). A capacidade de redução de um composto pode servir como um indicador significativo da sua atividade antioxidante. Em FRAP, há um aumento na absorvância a um comprimento de onda predeterminado quando o antioxidante reage com o reagente cromogênico (inferior valência do ferro - Fe (II) formando complexos de transferência de carga com o ligante). Por outro lado, segundo Foti, Daquino e Geraci (2004), o método de DPPH, mede a capacidade de eliminação de radicais livres de uma amostra e, do ponto de vista mecânico, combina reações de transferência de átomos de hidrogênio (TAH) e reações de TE. Isto é devido ao fato do DPPH ser impedido estericamente com o centro radical. Além disso, as reações em solventes com fortes ligações de hidrogênio, bem como metanol, podem interferir na liberação de átomos de hidrogênio e, assim, aumentar fortemente as reações de TE sobre o TAH (FOTI, DAQUINO, GERACI, 2004; FOTI et al., 2008). Os ensaios espectrofotométricos baseados em ET medem a capacidade de um antioxidante reduzir um oxidante, que muda de cor quando reduzido. DPPH é um radical livre estável com a absorção característica a 517 nm e antioxidantes podem reagir com DPPH convertendo-o em 2,2-difenil-1-picrilhidrazila. O grau de mudança de cor está correlacionada com a concentração de antioxidantes na amostra.

**Figura 16.** Evolução da atividade antioxidante DPPH (%) para os vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (A) e com carvalho granulado americano (B), sendo os valores de ambos comparados com o vinho controle nas diferentes temperaturas (● 16°C, ■ 25°C, ▲ 50°C)



C: Vinho controle, A: Vinho tratado com carvalho americano, F: Vinho tratado com carvalho francês

Outros métodos também têm sido empregados para a determinação da atividade antioxidante em vários estudos de envelhecimento de vinho tinto, como ABTS<sup>•+</sup> (2,2-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolína-6-sulfônico) e ORAC (ORAC, Índice ORAC). O ABTS é outro método baseado em reações TE de eliminação de

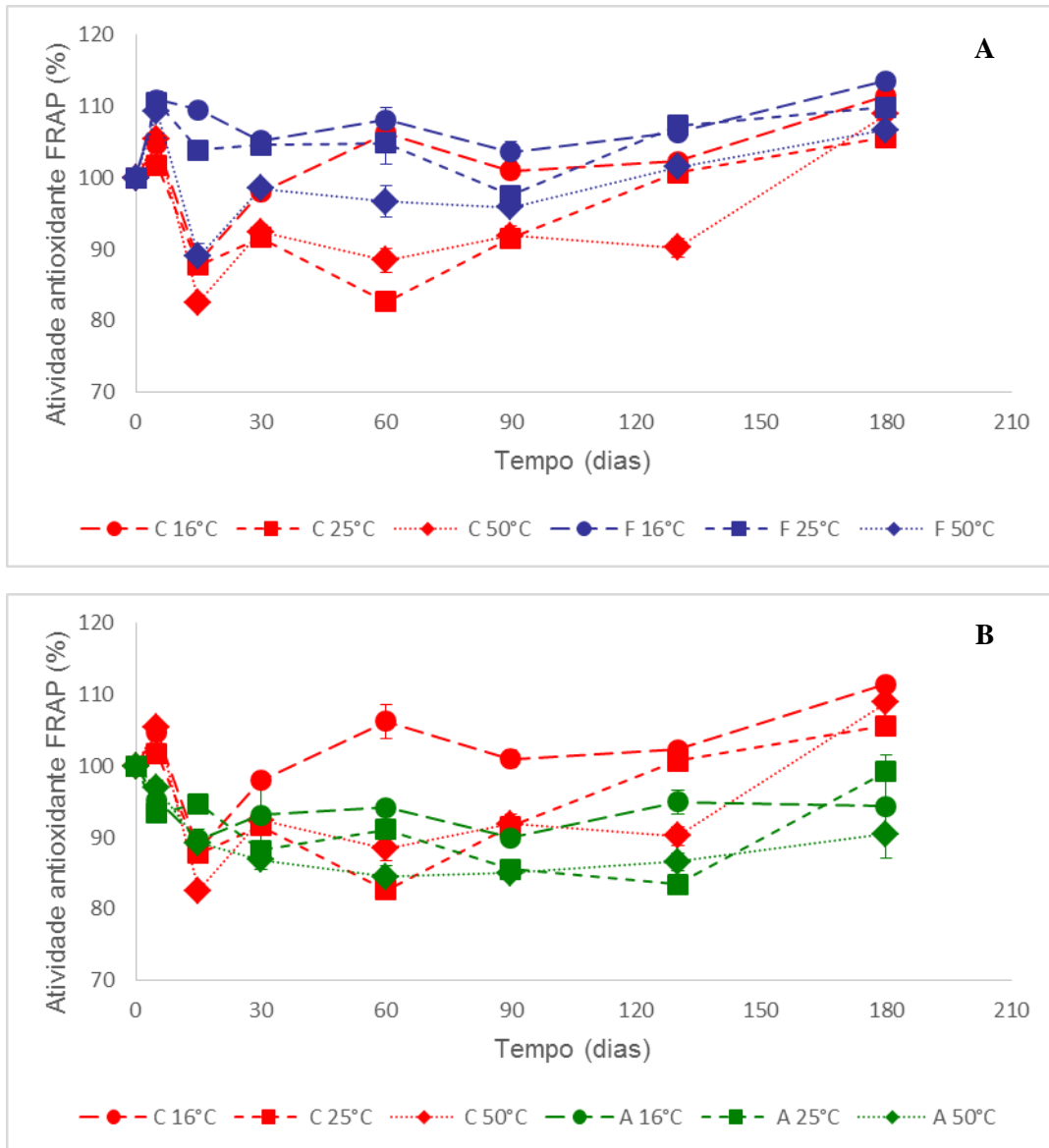
radicais, enquanto ORAC é um método baseado em uma reação TAH da eliminação de radicais peróxido (CASTELO-BRANCO, TORRES, 2011; PÉREZ-JIMÉNEZ, SAURA-CALIXTO, 2006; WOOTTON-BEARD, MORAN, RYAN, 2011). Em outro estudo, a voltametria de pulso diferencial foi sugerida como uma boa técnica eletroquímica para o estudo da capacidade antioxidante dos vinhos tintos (AGUIRRE et al., 2010). Ragubeer, Beukes e Limson (2010) descobriram que os métodos voltamétricos representam ensaios adequados para a triagem rápida da atividade antioxidante em extratos vegetais. AGUIRRE et al. (2011), compararam a capacidade antioxidante do Cabernet Sauvignon envelhecido por métodos eletroquímicos, e encontraram, que os produtos de condensação de antocianinas em vinhos tintos Cabernet Sauvignon envelhecidos são responsáveis pela sua menor capacidade antioxidante em relação aos vinhos jovens.

Ao observar os dados apresentados na **Figura 16**, verifica-se um comportamento diferente quando se compara os vinhos tratados com carvalho francês e com carvalho americano. Em ambos os casos, o controle a 16°C apresenta os maiores valores de AA após 180 dias, com um aumento progressivo e lento, mas mantendo ao longo do tempo. Já os vinhos tratados com carvalho francês, a qualquer temperatura, e com os vinhos controles armazenados a 25 e 50°C, obteve-se valores praticamente indiferenciáveis de AA, porém sendo todos menores que o controle a 16°C. Este resultado é interessante uma vez que a adição do carvalho francês não diminuiu a AA do vinho.

Por outro lado, nos vinhos tratados com carvalho americano observa-se diminuição da AA após 180 dias, exceto ao armazenamento a temperatura mais baixa (16°C). Aparentemente, estes resultados levam a conclusão de que não parece aconselhável adicionar carvalho de origem americana ao vinho de uva BRS Violeta.

Na **Figura 17** estão apresentados os resultados referentes as atividades antioxidantes (%) formadas nos vinhos de BRS Violeta, através do método FRAP, sendo que na **Figura 17A** estão apresentados os valores referentes aos vinhos tratados com carvalho francês e na **Figura 17B** estão os referentes aos vinhos tratados com carvalho americano, sempre comparando os resultados com os obtidos para o vinho controle nas mesmas condições experimentais.

**Figura 17.** Evolução da atividade antioxidante por FRAP (%) para os vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (A) e com carvalho granulado americano (B), sendo os valores de ambos comparados com o vinho controle nas diferentes temperaturas (● 16°C, ■ 25°C, ▲ 50°C)



C: Vinho controle, A: Vinho tratado com carvalho americano, F: Vinho tratado com carvalho francês

Ao observar esta figura, é possível verificar um resultado similar em tendência, ao obtido utilizando a análise de DPPH para determinação da atividade antioxidante. Ao comparar os vinhos tratados com carvalho após os 180 dias de armazenamento, observa-se que, todos os vinhos tratados com carvalho francês apresentaram um aumento em relação a atividade inicial, enquanto os vinhos

tratados com carvalho americano, apresentaram uma diminuição em relação a atividade antioxidante inicial. De forma resumida, o tratamento com carvalho francês praticamente não afeta a AA dos vinhos após 180 dias, porém, ao contrário do que foi encontrado nas análises por DPPH, os resultados foram similares, para todas as temperaturas estudadas. Já com relação ao carvalho americano, novamente o tratamento com o carvalho diminui a AA dos vinhos após 180 dias, porém esta diminuição vai se tornando menor com o aumento da temperatura, provavelmente devido aos processos degradativos térmicos, já que as altas temperaturas causam um dano quase que irreparável na AA dos vinhos. Os compostos fenólicos iniciais devem degradar-se tanto que chegam a perder parcialmente sua AA.

Vale ressaltar que, são muito conflitantes os dados encontrados na literatura em relação a evolução da atividade antioxidante durante o envelhecimento do vinho, o que pode ser devido ao fato de que a atividade antioxidante de vinhos tintos não está apenas relacionada a um único composto ou classe de composto, mas a um sinergismo entre as capacidades antioxidantes de diferentes classes de compostos. As alterações na atividade antioxidante (ensaio de DPPH) durante o envelhecimento de Cabernet Sauvignon (BURIN et al., 2011), Tempranillo (LARRAURI et al., 1999) e Mencía e Brancellao (ALÉN-RUIZ et al., 2009), por exemplo, têm apresentado um aumento significativo em relação aos respectivos vinhos jovens. Por outro lado, outros estudos afirmam que a atividade antioxidante diminui ao longo do tempo durante o envelhecimento (DE BEER et al., 2005) ou mesmo não apresentou mudanças significativas na atividade antioxidante durante o armazenamento de vinhos tintos (RIVERO-PÉREZ et al., 2008; ZAFRILLA et al., 2003).

É consenso na literatura de que a atividade antioxidante está altamente correlacionada com os compostos fenólicos do vinho (SIMONETTI et al., 1997; SOLEAS et al., 1997; DI MAJO et al. 2008 e BÜYÜKTUNCEL et al. 2014). Estes compostos fenólicos são inerentes não só pela uva utilizada como matéria-prima no processo de vinificação, mas também pela madeira utilizada no tratamento do vinho (CEREZO et al., 2010; FRANGIPANE et al., 2007; HERNÁNDEZ et al., 2007). Jordão et al. (2012), por exemplo, investigaram a atividade antioxidante e o conteúdo de elagitaninos em 14 diferentes pedaços de madeira de carvalho comerciais (com tamanhos variando de 2 a 8 mm e de duas espécies (*Quercus petraea* e *Quercus alba*)). Os autores relataram que a atividade antioxidante e o

conteúdo de elagitaninos estão claramente relacionados com as espécies de madeira de carvalho utilizadas ou com os níveis de tostado. Visto que, as espécies de carvalho *Quercus petraea*, em geral, apresentaram valores significativamente maiores de atividade antioxidante, compostos fenólicos totais e elagitaninos em relação as espécies de carvalho *Quercus alba*. Vale salientar que os elagitaninos podem atuar como antioxidantes naturais e proteger outros compostos do vinho contra a oxidação, devido à sua grande capacidade de reagir com o oxigênio (NAVARRO et al., 2016a). Por isto, na hora da escolha da madeira de carvalho, deve ser levado em consideração o seu potencial de liberação de elagitaninos, visto que estes, podem ter um impacto direto sobre o sabor e o corpo do vinho, além da alta capacidade de consumo de oxigênio dissolvido no vinho, eliminando assim o oxigênio que, junto com a temperatura, causa a degradação térmica, quase sempre com um forte componente oxidativo, dos compostos fenólicos do vinho (NAVARRO et al., 2016b).

As diversas transformações químicas (reações de oxidação, condensação, polimerização e complexação com outros compostos, tais como proteínas, polissacarídeos ou metais) a que os compostos fenólicos estão sujeitos, durante o tratamento do vinho com carvalho, seguido por armazenamento, resultam não só em alterações da atividade antioxidante, como também, geram compostos com características físico-químicas distintas dos seus precursores que contribuem para a alteração das características de cor dos vinhos (MONAGAS et al., 2005; SANTOS, 2011). Os efeitos do armazenamento dos vinhos tratados com carvalho sobre a cor de vinhos *V. vinifera* são normalmente descritos como a perda de intensidade da cor acompanhada por mudanças graduais na tonalidade da cor, do inicial vermelho-púrpura até o final de nuances vermelho-tijolo, porém a presença de carvalho no vinho leva a uma evolução mais lenta, de forma que alguns vinhos com alguns anos de armazenamento ainda conservam uma coloração intensa e pouca tonalidade alaranjada, além de ganhar outro aspecto sensorial (SANTOS-BUELGA; DE FREITAS, 2009).

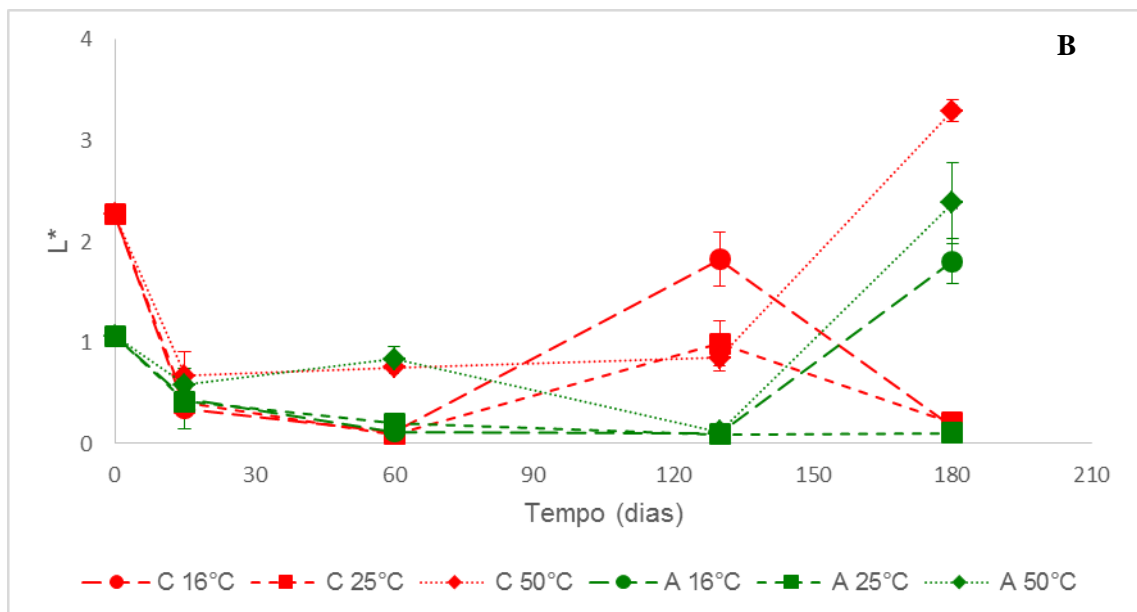
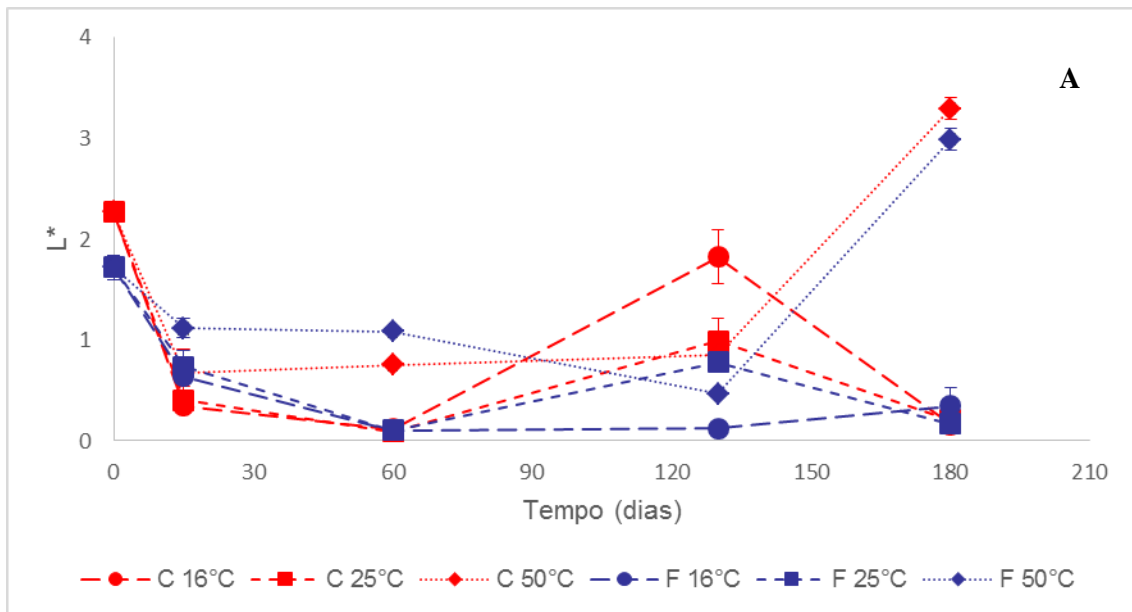
O efeito de duas variáveis, tempo (0, 15, 60, 130 e 180 dias) e temperatura (16°C, 25°C e 50°C), na evolução da cor dos vinhos de BRS Violeta tratados com carvalho francês e americano foi avaliada.

Na **Figura 18** estão apresentados os valores de luminosidade ( $L^*$ ) dos vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (**Figura 18A**) e americano (**Figura 18B**), bem como os obtidos a partir da análise do vinho controle, armazenado nas mesmas condições experimentais.

Diante destes resultados foi possível observar que a temperatura influenciou a luminosidade dos vinhos tintos de BRS Violeta durante os 180 dias de armazenamento, visto que, todos os vinhos armazenados a 50°C apresentaram um aumento de luminosidade quando comparado aos valores iniciais, tendo o vinho americano (1,39) maior brilho, seguido pelo francês (1,27) e controle (1,03). Este comportamento pode estar relacionado, por uma parte, à formação de pigmentos derivados das antocianinas que estabilizam o flavílio, forma que apresenta coloração vermelha, mas por outro lado, à formação de pigmentos de coloração amarela-marrom, de tipo melanina, resultantes da condensação dos produtos de degradação obtidos a partir de todos os compostos fenólicos, não apenas antocianinas, durante o armazenamento.

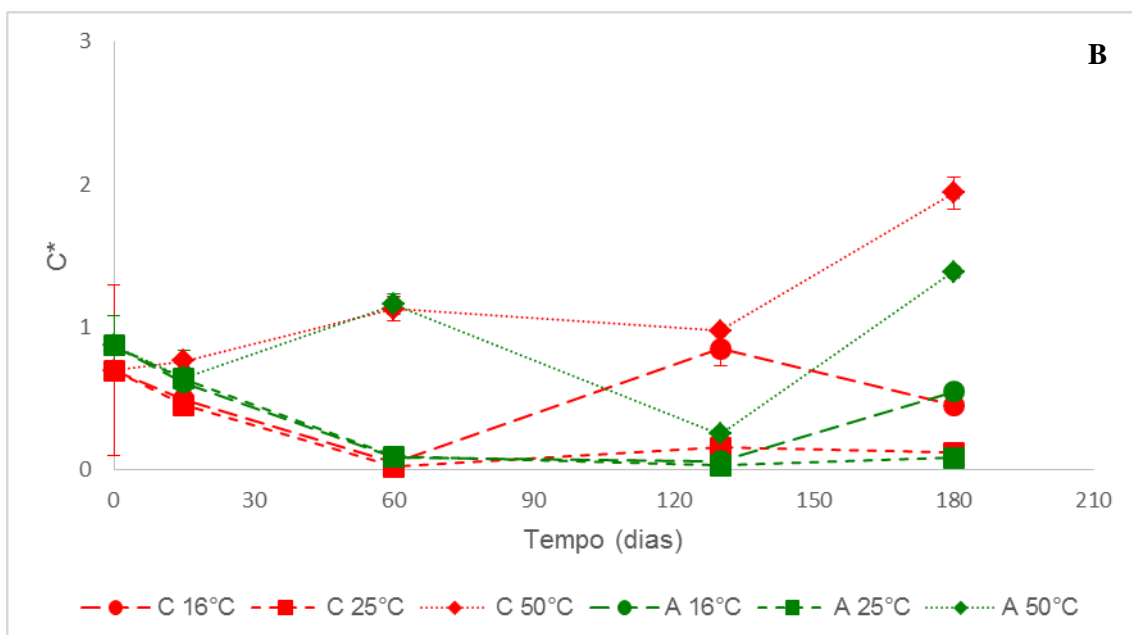
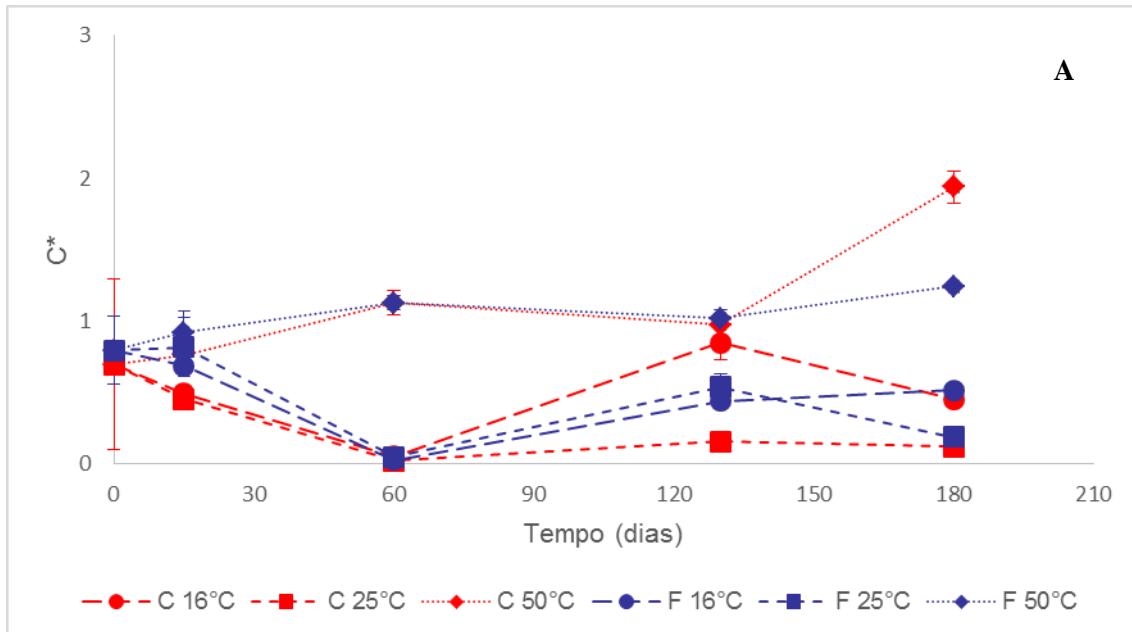
O efeito de duas variáveis, tempo (0, 15, 60, 130 e 180 dias) e temperatura (16°C, 25°C e 50°C), na evolução da saturação ( $C^*$ ) de vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (**Figura 19A**) e americano (**Figura 19B**) foi avaliado e, em ambos os casos, os referidos resultados foram comparados com os obtidos a partir da análise do vinho controle armazenado nas mesmas condições experimentais. Igualmente aos resultados de luminosidade, a saturação dos vinhos alterou-se pouco ao longo do período de armazenamento, sendo mais perceptível para o vinho controle.

**Figura 18.** Evolução da luminosidade ( $L^*$ ) para os vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (A) e com carvalho granulado americano (B), sendo os valores de ambos comparados com o vinho controle nas diferentes temperaturas (● 16°C, ■ 25°C, ▲ 50°C)



C: Vinho controle, A: Vinho tratado com carvalho americano, F: Vinho tratado com carvalho francês

**Figura 19.** Evolução da saturação ( $C^*$ ) para os vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (A) e com carvalho granulado americano (B), sendo os valores de ambos comparados com o vinho controle nas diferentes temperaturas (● 16°C, ■ 25°C, ▲ 50°C)



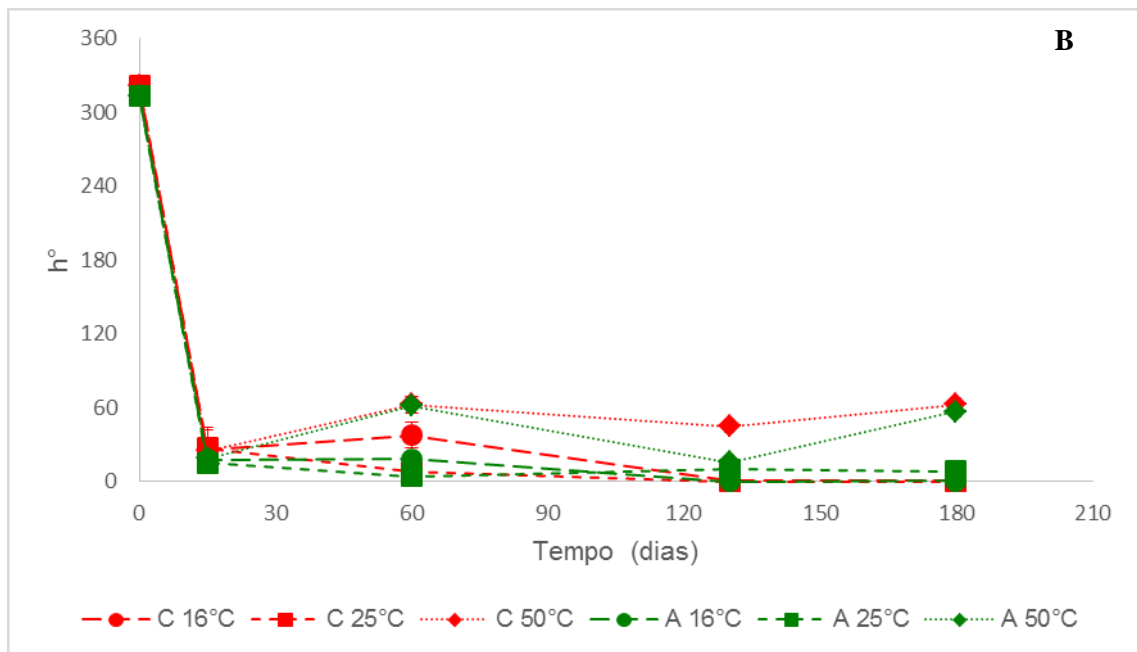
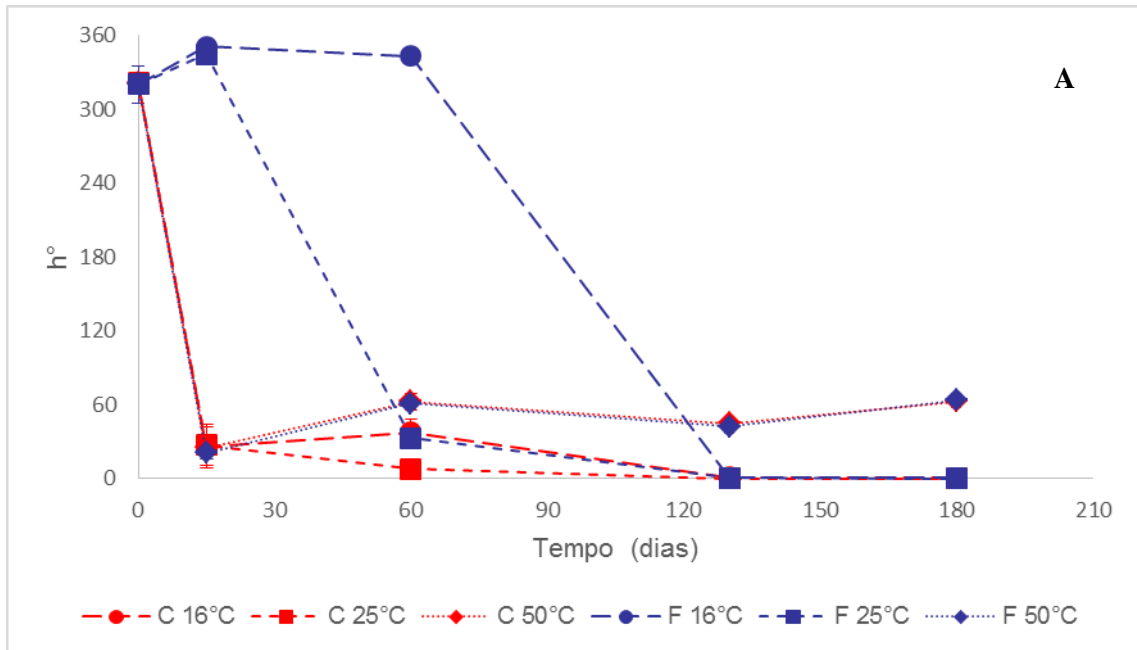
C: Vinho controle, A: Vinho tratado com carvalho americano, F: Vinho tratado com carvalho francês

Na sequência, o efeito de duas variáveis, tempo (0, 15, 60, 130 e 180 dias) e temperatura (16°C, 25°C e 50°C), na evolução do Hue ( $h^\circ$ ) de vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (**Figura 20A**) e americano (**Figura 20B**) foi avaliado e, em ambos os casos, os referidos resultados foram comparados com os obtidos a partir da análise do vinho controle armazenado nas mesmas condições experimentais.

Foi possível observar que a temperatura influenciou marcadamente os valores de Hue ( $h^\circ$ ), visto que, os vinhos iniciais apresentaram valores de ângulo de tonalidade que podem estimar a cor como sendo violeta ( $313,82^\circ - 322,13^\circ$ ) quando comparados com os vinhos armazenados após os 180 dias ( $0,13^\circ - 63,59^\circ$ ), no qual a cor predominante variou de vermelho ( $330^\circ - 25^\circ$ ) a laranja ( $25^\circ - 70^\circ$ ) (RAMOS, GOMIDE, 2009).

De forma geral, os vinhos armazenados a 16°C e 25°C, apresentaram valores de  $h^\circ$  inferiores a 1, enquanto as amostras de vinhos armazenadas a 50°C apresentaram os maiores valores ( $57,06^\circ - 63,59^\circ$ ). Dentre os vinhos tratados, observa-se que o vinho francês demorou mais para alterar sua tonalidade de cor roxo-púrpura para vermelho-alaranjada. Isto pode ser explicado, em virtude da intensidade de coloração estar relacionada ao consumo de oxigênio, dado que, o vinho francês necessita de um maior consumo de oxigênio quando comparado ao vinho americano (DEL ALAMO, et al. 2010).

**Figura 20.** Evolução do Hue° para os vinhos tintos de BRS Violeta tratados com carvalho granulado francês (A) e com carvalho granulado americano (B), sendo os valores de ambos comparados com o vinho controle nas diferentes temperaturas (● 16°C, ■ 25°C, ▲ 50°C)



C: Vinho controle, A: Vinho tratado com carvalho americano, F: Vinho tratado com carvalho francês

## 6. CONCLUSÃO

Após a avaliação da evolução dos compostos fenólicos totais, antocianinas totais e antocianinas poliméricas, bem como atividade antioxidante em vinhos de uva BRS, Violeta tratados com carvalho granulado de origem francesa e americana, armazenados sob diferentes temperaturas durante 180 dias, observou-se que não houve efeito significativo do tempo e da temperatura sobre os compostos fenólicos presentes nos vinhos. No entanto, as antocianinas totais foram degradadas significativamente após 90 dias de armazenamento, sendo a redução mais pronunciada para todos os vinhos submetidos a temperatura de 50°C. Na temperatura mais alta foram determinados os maiores percentuais de antocianinas poliméricas nos vinhos, especialmente no tratado com carvalho americano. O modelo cinético para antocianinas foi assumido como de primeira ordem e os tempos de meia vida ( $t_{1/2}$ ) diminuíram à medida que a temperatura do tratamento foi aumentada para todos os vinhos, sendo encontrado valores superiores para o vinho tratado com carvalho francês. Estes resultados demonstram que o vinho tratado com carvalho francês resultou em uma melhora na estabilidade das antocianinas, bem como, em uma maior demora para alterar sua tonalidade de cor roxo-púrpura para a vermelho-alaranjada, fato este reforçado pelo maior valor de energia de ativação determinado para este vinho. Esta maior estabilidade pode ser atribuída aos elagitaninos presentes na madeira, especialmente no caso do carvalho francês, pois possuem uma alta capacidade de consumo de oxigênio. Por fim, o vinho tratado com carvalho francês apresentou valores superiores de atividade antioxidante quanto comparado aos valores determinados no vinho tratado com carvalho americano, destacando o potencial do carvalho francês para o tratamento do vinho de uva BRS Violeta.

## **7. ETAPAS FUTURAS**

Será verificado como o tratamento com carvalho, especialmente o francês, pode influenciar a composição fenólica dos vinhos e, por conseguinte, sua coloração, atividade antioxidante e qualidade final por cromatografia líquida de alta eficiência com detectores de arranjo de diodos acoplada à espectrometria de massas por sistema de ionização eletrospray (CLAE-DAD-IES-EM/EM).

## REFERÊNCIAS

- ABE, L. T.; DA 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. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 394-400, 2007.
- ADAMS, D. O. Phenolics and ripening in grape berries. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 57, p. 249-256, 2006.
- AGUIRRE, M. J. et al. Electrochemical behavior and antioxidant capacity of anthocyanins capacity of anthocyanins from Chilean red wine, grape and raspberry. **Food Chemistry**, v. 121, p. 44-48, 2010.
- AGUIRRE, M. J. et al. Anthocyanin composition in aged Chilean Cabernet Sauvignon red wine. **Food Chemistry**, v. 129, p. 514-519, 2011.
- ALANÓN, M. E. et al. Enological potential of chestnut wood for aging Tempranillo wines Part II: Phenolic compounds and chromatic characteristics. **Food Research International**, v. 51, p. 536-543, 2013.
- ALÉN-RUIZ, F. et al. Influence of major polyphenols on antioxidant activity in Mencía and Brancellao red wines. **Food Chemistry**, v. 133, p. 53-60, 2009.
- AMERINE, M. A.; ROESSLER, E. B. Wines – Their sensory evaluation. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 432p. 1983.
- ANUÁRIO, 2016. ANUÁRIO BRASILEIRO DA UVA, 2016. Disponível em: <<http://www.editoragazeta.com.br/flip/anuario-uva-2016/#2>>. Acesso em: fev. 2017.
- A.O.A.C., 2005. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - A.O.A.C. Official methods of analysis. 18 ed. Washington, D.C., 2005.
- ARAPITSAS, P., ANTONOPOULOS, A., STEFANOPOULOS, E., & DOURTOGLOU, V. G. Artificial aging of wines using oak chips. **Food Chemistry**, v. 86, p. 563-570, 2004.
- BARCIA, M. T. et al. Phenolic composition of grape and winemaking by-products of Brazilian hybrid cultivars BRS Violeta and BRS Lorena. **Food Chemistry**, v. 159, p. 95-105, 2014.
- BAIANO, A. et al. Effect of the treatment with oak chips on color-related phenolics, volatile composition, and sensory profile of red wines: the case of Aglianico and

Montepulciano. **European Food Research and Technology**, v. 242, p. 745-767, 2016.

BARNABÉ, D. **Produção de vinho de uvas dos cultivares Niágara Rosada e Bordô: análises físico-químicas, sensorial e recuperação de etanol a partir do bagaço**. 2006. 106f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Botucatu, 2006.

BAUR, J. A.; SINCLAIR, D. A. Therapeutic potential of resveratrol: the in vivo evidence. **Nature Reviews-Drug Discovery**, v. 5, p. 493-506, 2006.

BAUTISTA-ORTIN, A.B. et al. The use of oak chips during the ageing of a red wine in stainless steel tanks or used barrels: Effect of the contact time and size of the oak chips on aroma compounds. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 14, p. 63-70, 2008.

BEER, D. et al. Phenolic compounds: a review of their possible role as in vivo antioxidants of wine. **South African Journal for Enology and Viticulture**, v. 23, p. 48-61, 2002.

BENZIE, I. F. F.; STRAIN J. J. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of "Antioxidant Power": The FRAP Assay. **Analytical Biochemistry**, p.70-76, 1996.

BIASOTO, A. C. T.; NETTO, F. M. MARQUES, E. J. N., DA SILVA, M. A. A. P. Acceptability and preference drivers of red wines produced from *Vitis labrusca* and hybrid grapes. **Food Research International**, v. 62, p. 456-466, 2014.

BIMPILAS, A. et al. Anthocyanin copigmentation and color of wine: The effect of naturally obtained hydroxycinnamic acids as cofactors. **Food Chemistry**, v. 197, p. 39-46, 2016.

BLANCO-VEGA, D.; et al. HPLC–DAD–ESI-MS/MS characterization of pyranoanthocyanins pigments formed in model wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 9523-9531, 2011.

BOULTON, R. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A critical review. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 52, p. 67-87, 2001.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERST, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, p. 25-30, 1995.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Lei nº 7.678, de 8 de Novembro de 1988. Dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, Novembro, 1988.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Lei nº 10.970, de 12 de Novembro de 2004. Altera dispositivos da Lei nº 7.678, de 8 de Novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, Novembro, 2004.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Lei nº 8.198, de 20 de fevereiro de 2014. Altera dispositivos da Lei nº 10.970 de 12 de novembro de 2004, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados de uvas e vinhos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, Fevereiro, 2014.

BROUILLARD, R.; CHASSAING, S.; FOUGEROUSSE, A. Why are grape/fresh wine anthocyanins so simple and why is it that red wine color lasts so long? **Phytochemistry**, v. 64, p. 1179-1186, 2003.

BROUILLARD, R.; DELAPORTE, B. Chemistry of anthocyanin pigments. 2. Kinetic and thermodynamic study of proton transfer, hydration, and tautomeric reactions of malvidin 3-glucoside. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, p. 8461-8468, 1977.

BROUILLARD, R.; DUBOIS, J. E. Mechanism of structural transformations of anthocyanins in acidic media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, p. 1359-1364, 1977.

BROUILLARD, R.; LANG, J. The hemiacetal-cis-chalcone equilibrium of malvidin, a natural anthocyanin. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, v. 68, p. 755-761, 1990.

BURIN, V. M., COSTA, L. L. F., ROSIER, J. P., & BORDIGNON-LUIZ, M. T. Cabernet Sauvignon wines from two different clones, characterization and evolution

during bottle ageing. **LWT — Food Science and Technology**, v. 44, p. 1931-1938, 2011.

BURIN, V. M. et al. Bioactive compounds and antioxidant activity of *Vitis vinifera* and *Vitis labrusca* grape: Evaluation of different extraction methods. **Microchemical Journal**, v.144, p. 155-163, 2014.

BÜYÜKTUNCEL, E. et al. Comparison of total phenolic content and total antioxidant activity in local red wines determined by spectrophotometric methods. **Food and Nutrition Sciences**, v. 5, p.1660-1667, 2014.

CAMARGO, U. A.; PROTAS, J. F. da S.; MELLO, L. M. M. A viticultura brasileira: realidade e perspectivas. In: REGINA, M.A. (Org.). Viticultura e enologia: atualizando conceitos. Caldas: EPAMIG-FECD, p.17-32, 2002.

CAMARGO; MAIA, J. D. G.; NACHTIGAL, J. C. BRS Violeta: Nova cultivar de uva para suco e vinho de mesa. **Comunicado Técnico**, Embrapa, n. 63, p. 1-8, 2005.

CARRILLO, J.D.; GARRIDO-LÓPEZ, Á.; TENA, M.T. Determination of volatile oak compounds in wine by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal Chromatography A**, v. 1102, p. 25-36, 2006.

CASASSA, F., SARI, S., AVAGNINA, S., DÍAZ, M., & CATANIA, C. Efecto del empleo de chips de roble y del tipo de tostado sobre la composición polifenólica y las características cromáticas y organolépticas de vinos merlot. **Revista Enología**, v. 2, p. 308, 2008.

CASTILLO-MUÑOZ, N. et al. Red-color related phenolic composition of Garnacha Tintorera (*Vitis vinifera* L.) grapes and red wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 7883-7891, 2009.

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos. **Revista de Nutrição**, v. 24, p. 173-187, 2011.

CEJUDO-BASTANTE, M. J.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I.; PÉREZ-COELLO, M. S. Micro-oxygenation and oak chip treatments of red wines: Effects on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics. Part I: Petit Verdot wines. **Food Chemistry**, v. 124, p. 727-737, 2011a.

CEREZO, A. B. et al. Effect of wood on the phenolic profile and sensory properties of wines vinegars during ageing. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, p. 175-184, 2010.

CHASSAING, S. et al. Physicochemical studies of new anthocyano-ellagitannin hybrid pigments: About the origin of the influence of oak C-glycosidic ellagitannins on wine color. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2010, p. 55-63, 2010.

CHATONNET, P., & DUBOURDIEU, D. Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Q. robur*) for production of barrels used in barrel aging of wines. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 49, p. 79-85, 1998.

CHATONNET, P. et al. Monitoring toasting intensity of barrel by chromatographic analysis of volatile compounds from toasted oak wood. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 4310-4316, 1999.

CHEYNIER, V. Flavonoids in wine. In Ø. M. Andersen & K. R. Markham (Eds.), *Flavonoids: Chemistry, biochemistry and applications* (pp. 273–299). Boca Raton: CRC Taylor and Francis Group., 2006.

COSTA, T. V. et al. Caracterização social e tecnológica da produção de uvas de mesa em pequenas propriedades rurais da região de Jales, SP. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 34, p. 766-773, 2012.

DÁVALOS, A.; LASUNCIÓN, M. A. Health-promoting effects of wine phenolics. In M. V. Moreno-Arribas, & M. C. Polo (Eds.), *Wine chemistry and biochemistry*. New York: Springer Science + Business Media LLC, p. 571-593, 2009.

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 BEER, D. et al. Changes in the phenolic composition and antioxidant activity of Pinotage, Cabernet Sauvignon, Chardonnay and Chenin blanc wines during bottle ageing. **Journal of Enology and Viticulture**, v. 26, p. 6-15, 2005.

DE-CASTILHOS, M. B. M.; CONTI-SILVA, A. C.; DEL BIANCHI, V. L. Effect of grape pre-drying and static pomace contact on physicochemical properties and sensory

acceptance of Brazilian (Bordô and Isabel) red wines. **European Food Research and Technology**, v. 235, p. 345-354, 2012.

DE-CASTILHOS, M. B. M. et al. Influence of two different vinification procedures on the physicochemical and sensory properties of Brazilian non-*Vitis vinifera* red wines. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, v. 54, p. 360-366, 2013.

DE-CASTILHOS, M. B. M. et al. Pre-drying and submerged cap winemaking: effects on polyphenolic compounds and sensory descriptors. Part I: BRS Rúbea and BRS Cora. **Food Research International**, v. 75, p. 374-384, 2015a.

DE-CASTILHOS, M. B. M. et al. Pre-drying and submerged cap winemaking: effects on polyphenolic compounds and sensory descriptors. Part II: BRS Carmem and Bordô (*Vitis labrusca* L.). **Food Research International**, v. 76, p. 697-708, 2015b.

DE-CASTILHOS, M. B. M. et al. Sensory acceptance drivers of pre-fermentation dehydration and submerged cap red wines produced from *Vitis labrusca* hybrid grapes. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, v. 69, p. 82-90, 2016.

DEL ALAMO-SANZA, M. et al. Analysis for low molecular weight phenolic compounds in a red wine aged in oak chips. **Analytica Chimica Acta**, v. 513, p. 229-237, 2004.

DEL ÁLAMO, M. et al. Aging markers from bottled red wine aged with chips, staves and barrels. **Analytica Chimica Acta**, v. 621, p. 86-99, 2008.

DEL ÁLAMO, M. et al. Micro-oxygenation strategy depends on origin and size of oak chips or staves during accelerated red wine aging. **Analytica Chimica Acta**, v. 660, p. 92-101, 2010.

DE SIMÓN, B.F. et al. Phenolic compounds in a Spanish red wine aged in barrels made of Spanish, French and American oak wood. **European Food Research and Technology**, v. 216, p. 150-156, 2003.

DI MAJO, D. et al. The antioxidant capacity of red wine in relationship with its polyphenolic constituents. **Food Chemistry**, v. 111, p. 45-49, 2008.

DOUSSOT, F. D. J.; QUIDEAU, B.; PARDON, P. Extractive content in cooperage oak wood during natural seasoning and toasting: influence of tree species,

geographical location and single-tree effects. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 5955-5961, 2002.

EIRO, M. J.; HEINONEN, M. Anthocyanin color behavior and stability during storage: Effect of intermolecular copigmentation. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 7461-7466, 2002.

ESPITIA-LÓPEZ, J. et al. Multivariate study of the evolution of phenolic composition and sensory profile on mouth of Mexican red Merlot wine aged in barrels vs wood chips. **CyTA - Journal of Food**, v. 13, p. 26-31, 2015.

FAN, W.; XU, Y.; YU, A. Influence of oak chips geographical origin, toast level, dosage and aging time on volatile compounds of apple cider. **Journal of The Institute of Brewing**, v. 112, p. 255-263, 2006.

FERNANDES, A. L. M. A. P. **Impacto da rolha de cortiça na composição polifenólica de vinhos tintos engarrafados**. Dissertação de mestrado. Universidade do Porto, Porto, 161p. 2007.

FERNÁNDEZ-MARÍN, M. I. et al. Terroir and variety: two key factors for obtaining stilbene-enriched grapes. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 31, p.191-198, 2013.

FERNANDEZ DE SIMON, B., CADAHIA, E., & JALLOCHA, J. Volatile compounds in a Spanish red wine aged in barrels made of Spanish, French, and American oak wood. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p. 7671-7678, 2003.

FERNANDEZ DE SIMON, B., MUINO, I., & CADAHIA, E. Characterization of volatile constituents in commercial oak wood chips. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 9587-9596, 2010.

FIGUEIREDO-GONZÁLEZ, M., CANCHO-GRANDE, B., & SIMAL-GÁNDARA, J. Garnacha Tintorera-based sweet wines: Chromatic properties and global phenolic composition by means of UV–Vis spectrophotometry. **Food Chemistry**, v. 140, p. 217-224, 2013.

FOTI, M. C.; DAQUINO, C.; GERACI, C. Esters with the DPPH • Radical in Alcoholic Solutions. n. 14, p. 2309–2314, 2004.

FOTI, M. C. et al. Reaction of Phenols with the 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl

Radical . Kinetics and DFT Calculations Applied To Determine ArO-H Bond Dissociation Enthalpies and Reaction Mechanism. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 23, p.9270-9282, 2008.

FRANCO, E. et al. Efecto del grado de tostado sobre algunos parámetros de la fracción aromática de vinos tintos de Garnacha criados en barrica o macerados con chip de roble americano. **Viticultura y Enología Profesional**, v. 112, p. 47-54, 2007.

FRANGIPANE, M. T.; DE SANTIS, D.; CECCARELLI, A. Influence of oak woods of different geographical origins on quality of wines aged in barriques and using oak chips. **Food Chemistry**, v. 103, p. 46-54, 2007.

FREITAS, V.; MATEUS, N. Chemical transformations of anthocyanins yielding a variety of colours (review). **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, p. 175-183, 2006.

FRESCO, P.; BORGES, F.; DINIZ, C.; MARQUES, M.P.M New insights on the anticancer properties of dietary polyphenols. **Medicinal Research Reviews**, v. 26, p. 747-766, 2006.

FULCRAND, H. et al. Phenolic reactions during winemaking and aging. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.57, p.289-297, 2006.

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

GARCÍA-CARPINTERO, E. G. et al. Sensory descriptive analysis of bobal red wines treated with oak chips at different stages of winemaking. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 17, p. 368-377, 2011.

GARCÍA-CARPINTERO, E. et al. Impact of alternative technique to ageing using oak in alcoholic or in malolactic fermentation on volatile and sensory composition of res wines. **Food Chemistry**, v. 134, p. 851-863, 2012.

GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Anthocyanins. Characterization and Measurement with UV-Visible Spectroscopy. In: Wrolstad, R. E. (Ed.). **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, v. 2, p. 1-13, 2011.

GLABASNIA, A.; HOFMANN, T. Sensory-directed identification of taste-active ellagitannins in American (*Quercus alba* L.) and European oak wood (*Quercus robur* L.) and quantitative analysis in bourbon whiskey and oak-matured red wines. **Journal. Agricultura and Food Chemistry**. v. 54, p. 3380-3390, 2006.

GLABASNIA, A.; HOFMANN, T. Identification and sensory evaluation of dehydro- and deoxy-ellagitannins formed upon toasting of oak wood (*Quercus alba* L.). **Journal Agricultural and Food Chemistry**. v. 55, p. 4109-4118, 2007.

GÓMEZ-GALLEGO, M. A. et al. Evolution of the phenolic content, chromatic characteristics and sensory properties during bottle storage of red single-cultivar wines from Castilla La Mancha region. **Food Research International**, v. 51, p. 554-563, 2013.

GORDILLO, B. et al. Application of the differential colorimetry and polyphenolic profile to the evaluation of the chromatic quality of Tempranillo red wines elaborated in warm climate. Influence of the presence of oak wood chips during fermentation. **Food Chemistry**, v. 141, p. 2184-2190, 2013.

GORTZI, O. et al. Effect of artificial ageing using different wood chips on the antioxidant activity, resveratrol and catechin concentration, sensory properties and colour of two Greek red wines. **Food Chemistry**, v. 141, p. 2887-2895, 2013.

GRANATO, D. et al. Effects of geographical origin, varietal and farming system on the chemical composition and functional properties of purple grape juices: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 52, p. 31-48, 2016.

HASLAM, E. In vino veritas: oligomeric procyanidins and the ageing of red wines. **Phytochemistry**, v. 19, p. 2577-2582, 1980.

HE, J., GIUSTI, M. M. Anthocyanins: natural colorants with healthpromoting properties. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 1, 163-187, 2010.

HERMOSÍN GUTIÉRREZ, I.; SÁNCHEZ-PALOMO, E. L.; VICARIO-ESPINOSA, A. 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.

HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Copigmentación y piranoantocianos. El papel de los flavonoles y los ácidos hidroxicinámicos en el color del vino tinto. **ACE: Revista de enología**, n. 81, p. 2, 2007.

HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. et al. Flavonol Profiles for grape and wine authentication. In: EBELE R. E.; TAKEOKA, G.; WINTERHALTER, P. **Progress in Authentication of food and wine**, Washington, American Chemical Society, 2011. p. 113-129.

HERNÁNDEZ, T. et al. Influence of wood origin in the polyphenolic composition of a Spanish red wine aging in bottle, after storage in barrels of Spanish, French and American oak wood. **European Food Research and Technology**, v. 224, p. 695-705, 2007.

HERNÁNDEZ-ORTE, P. et al. Criteria to discriminate between wines aged in oak barrels and macerated with oak fragments. **Food Research International**, p. 57, p. 234-241, 2014.

HRIBAR, U., ULRIH, N. P. The metabolism of anthocyanins. **Current Drug Metabolism**, v. 15, p. 3-13, 2014.

HUANG, D. et al. Chemistry behind antioxidant capacity assay. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 1841-1856, 2005.

HUANG, Z. et al. Identification of anthocyanins in muscadine grapes with HPLC-ESI-MS. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, p. 819-824, 2009.

IBRAVIN – INSTITUTO BRASILEIRO DO VINHO. Disponível em: <<http://www.ibraivin.org.br>>. Acesso em: fev. 2017.

INFORME TÉCNICO, 2007. Crianza en barricas y otras alternativas. Madrid, 20 de marzo de 2007.

IVANOVA-PETROPULOS, V. et. al. Phenolic compounds and antioxidant activity of Macedonian red wines. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 41, p. 1-14, 2015.

IZQUIERDO-CAÑAS, P. M.; MENA-MORALES, A.; GARCÍA-ROMERO, E. Malolactic fermentation before or during wine aging in barrels. **LWT - Food Science and Technology**, v. 66 , p. 468-474, 2016.

JORDÃO, A. M. et al. Antioxidant capacity, scavenger activity, and ellagitannins content from commercial oak pieces used in winemaking. **European Food Research and Technology**, p. 9, 2012.

KATALINIC, V. et al. Polyphenolic profile, antioxidant properties and antimicrobial activity of grape skin extracts of 14 *Vitis vinifera* varieties grown in Dalmatia (Croatia). **Food Chemistry**, v. 119, p. 715-723, 2010.

KRUGER, M. J. et al. Proanthocyanidins, anthocyanins and cardiovascular diseases. **Food Research International**, v. 59, p. 41-52, 2014.

LAGO-VANZELA, E. S. **Estudos bioquímicos, físico-químicos e tecnológicos de uvas paulistas**. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciências de Alimentos - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Campus de São José do Rio Preto, SP. 185 p. 2011.

LAGO-VANZELA, E. S. et al. Phenolic composition of the brazilian seedless table grape varieties BRS Clara and BRS Morena. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 8314-8323, 2011a.

LAGO-VANZELA, E. S. et al. Phenolic composition of the edible parts (flesh and skin) of Bordô grape (*Vitis labrusca*) using HPLC-DAD-ESI-MS/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 13136-13146, 2011b.

LAGO-VANZELA, E. S. et al. Chromatic characteristics and color-related phenolic composition of Brazilian young red wines made from the hybrid grape cultivar BRS Violeta ("BRS Rúbea" x "IAC 1398-21"). **Food Research International**, v. 54, p. 33-43, 2013.

LAGO-VANZELA, E. S. et al. Aging of red wines made from hybrid grape cv. BRS Violeta: Effects of accelerated aging conditions on phenolic composition, color and antioxidant activity. **Food Research International**, v. 56, p. 182-189, 2014.

LAGO-VANZELA, E. S.; DA-SILVA, R.; BAFFI, M. A. Compostos responsáveis pela cor e aromas dos vinhos. In: **Uvas e vinhos: química, bioquímica e microbiologia**. São Paulo, Ed. Senac, Editora UNESP, 2015. p. 83-103.

LARRAURI, J. A. et al. Free radical scavenging capacity in the aging of selected res Spanish wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 1603-1606, 1999.

- LE GROTTAGLIE, L. et al. Effect of size and toasting degree of oak chips used for winemaking on the ellagitannin content and on the acutissimin formation. **LWT – Food Science and Technology**, v. 60, p. 934-940, 2015.
- LIMA, M. S. et al. Phenolic compounds, organic acids and antioxidant activity of grape juices produced from new Brazilian varieties planted in the Northeast Region of Brazil. **Food Chemistry**, v. 161, p. 94-103, 2014.
- MANACH, C.; MAZUR, A.; SCALBERT, A. Polyphenols and prevention of cardiovascular diseases. **Current Opinion in Lipidology**, v. 16, p. 77-84, 2005.
- MASSON, E. et al. The effect of kiln-drying on the levels of ellagitannins and volatile compounds of European oak (*Quercus petraea Liebl*) stave wood. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 51, p. 201-214, 2000.
- MAZZA, G. Anthocyanins in grape and grape products. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 35, p. 341-371, 1995.
- MAZZOCHI, C. L.; IDE, G. M. Características de alguns vinhos produzidos em Santa Catarina. **Agropecuária Catarinense**, Florianópolis, v.7, p.17-19, 1994.
- MEYER, A. S.; JEPSEN, S. M.; SORENSEN, N. S. Enzymatic release of antioxidants for human low-density lipoprotein from grape pomace. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 2439-2446, 1998.
- MILLER, D. P. et al. The content of phenolic acid and aldehyde flavor components of white oak as affected by site and species. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 43, p. 333-338, 1992.
- 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.
- MONAGAS, M.; BARTOLOMÉ, B.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C. Evolution of the phenolic content of red wines from *Vitis vinifera* L. during ageing in bottle. **Food Chemistry**, v. 95, p. 405-412, 2006.
- MONAGAS, M.; BARTOLOMÉ, B. Anthocyanins and anthocyanin-derived compounds. In M. V. Moreno-Arribas, & M. C. Polo (Eds.). Wine chemistry and

biochemistry (pp. 439-462). New York: Springer Science + Business Media LLC, 2009.

MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; ARAÚJO, E. L. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, p. 892-896, 2005.

MOSER, P. et al. Storage stability of phenolic compounds in powdered BRS Violeta grape juice microencapsulated with protein and maltodextrin blends. **Food Chemistry**, v. 214, p. 308-318, 2017.

MUÑOZ-ESPADA, A. C., WOOD, K. V., BORDELON, B., & WATKINS, B. A. Anthocyanin quantification and radical scavenging capacity of Concord, Norton, and Marechal Foch grapes and wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 6779-6786, 2004.

NABAVI, S. F. et al. Anthocyanins as a potential therapy for diabetic retinopathy. **Current Medicinal Chemistry**, v. 22, p. 51-58, 2015.

NAVARRO, M. et al. Oxygen consumption by oak chips in a model wine solution; influence of the botanical origin, toast level and ellagitannin content. **Food Chemistry**, v. 199, p. 822-827, 2016a.

NAVARRO, M. et al. Influence of the botanical origin and toasting level on the ellagitannin content of wines aged in new and used oak barrels. **Food Research International**, v. 87, p.197-203, 2016b.

NAVE, F. et al. Thermodynamic and kinetic properties of a red wine pigment: Catechin-(4,8)-malvidin-3-O-glucoside. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, p. 13487-13496, 2010.

NDIAYE, C.; XU, S.; WANG, Z. Steam blanching effect on polyphenoloxidase, peroxidase and colour of mango (*Mangifera indica* L.) slices. **Food Chemistry**, v. 113, p.92-95, 2009.

NIEDERLE, P. A. **Compromissos para a qualidade: projetos de indicação geográfica para vinhos no Brasil e França**. Tese de Doutorado em Ciências Sociais em Desenvolvimento, Agricultura e Sociedade – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ. 263 p. 2011.

NISHIMURA, K.; MATSUYAMA, R. Maturation and maturation chemistry. In: Piggot, J.R., Sharp, R., Duncan, R.E.B. (Eds.), **The Science and Technology of Whiskies: Longman Scientific & Technical**. Longman Group, United Kingdom, p. 235-263, 1989.

NISHIYAMA, Y. P. O. **Composição fenólica das partes comestíveis das uvas BRS Carmem e BRS Magna**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Campus de São José do Rio Preto, SP. 99 p. 2016.

OBERHOLSTER, A. et al. Barrel maturation, oak alternatives and micro-oxygenation: Influence on red wine aging and quality. **Food Chemistry**, v. 173, p. 1250-1258, 2015.

OLIVATI, C. **Produção de uva passa de BRS Morena: pré-tratamento, caracterização físico-química e composição fenólica**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Campus de São José do Rio Preto, SP. 105 p. 2016.

O.I.V. (2015). Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts. Paris: Office International de la Vigne et du Vin. Edition 2015.

O.I.V. (2012). Compendium of international methods of wine and must analysis. 2012.

ORTEGA-HERAS, M. et al. Differences in the phenolic composition and sensory profile between red wines aged in oak barrels and wines aged with oak chips. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, p. 1533-1541, 2010.

OUGH, C. S.; AMERINE, M. A. Methods Analysis of Musts and Wines. Ed. Wiley. 400 p., 1988.

OUGH, C. S. Tratado básico de enología. Zaragoza: Acribia, 1992.

PANTELIC, M. M. et al. Identification and quantification of phenolic compounds in berry skin, pulp, and seeds in 13 grapevine varieties grown in Serbia. **Food Chemistry**, v. 211, p. 243-252, 2016.

- PENG, S; SCALBERT, A.; MONTIES, B. Insoluble ellagitannins in *Castanea sativa* and *Quercus petraea* woods. **Phytochemistry**, v. 30, p. 775-778, 1991.
- PÉREZ-COELLO, M. S.; DÍAZ-MAROTO, M. C. Volatile compounds and wine aging. In: Moreno-Arribas, M.V., Polo, M.C. (Eds.), *Wine Chemistry and Biochemistry*. Springer, New York, p. 295-311, 2009.
- PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. **Food Research International**, v. 39, p. 791-800, 2006.
- PÉREZ-MAGARIÑO, S.; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, M. L. Polyphenols and colour variability of red wines made from grape harvested at different ripeness grade. **Food Chemistry**, v. 96, p. 197-208, 2006.
- PEREZ-VIZCAINO, F.; DUARTE, J. Flavonols and cardiovascular disease. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 31, p. 478-494, 2010.
- PILJAC, J. et al. Phenolic content and antioxidant activity of Croatian wine. **Food Technologies and Biotechnology**, v. 43, p. 271-276, 2005.
- PINA, F.; OLIVEIRA, J.; DE-FREITAS, V. Anthocyanins and derivatives are more than flavylum cations. **Tetrahedron**, v. 71, p. 3107-3114, 2015.
- PRIDA, A., PUECH, J.L. Influence of geographical origin and botanical species on the content of extractives in American, French, and East European oak woods. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 8115-8126, 2006.
- PRIEUR, C. et al. Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds. **Phytochemistry**, v. 36, p. 781-784, 1994.
- QUEIROZ, C. R. A. A.; MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A. Caracterização dos taninos da aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*). **Revista Árvore**, v. 26, p. 493-497, 2002.
- RAGUBEER, N.; BEUKES, D. R.; LIMSON, J. L. Critical assessment of voltammetry for rapid screening of antioxidants in marine algae. **Food Chemistry**, v. 121, p. 227-232, 2010.
- RAMOS, E. M. e GOMIDE, L. A. M. Avaliação da qualidade de carnes: fundamentos e metodologias., 1ª ed, 1ª reimpressão, 599 p. Editora UFV, Viçosa MG, 2009.

RAZZAGHI-AS N. et al. Antioxidant Properties of Hydroxycinnamic Acids: A Review of Structure-Activity Relationships. **Current Medicinal Chemistry**, v. 20, p. 123-135, 2013.

REBELLO, L. P. G. et al. Phenolic composition of the berry parts of hybrid grape cultivar BRS Violeta (BRS Rubea × IAC 1398-21) using HPLC-DAD-ESI-MS/MS. **Food Research International**, v. 54, p. 354 - 366, 2013.

Regulamento de 2006. Regulamento (CE). (2006). 1507/2006 de 11 de Outubro. Jornal Oficial da União Europeia, 12 de outubro de 2006, L280 / 9-L280 / 11.

REVILLA, I., GONZÁLEZ-SAN JOSÉ, M. L. Effect of different oak woods on aged wine color and anthocyanin composition. **European Food Research and Technology**, v. 213, p. 281-285, 2001.

RIBÉREAU-GAYON, P. et al. Handbook of enology. The chemistry of wine (2nd ed.). Stabilization and treatments, Volume 2, New York: John Wiley & Sons, 2006.

RICARDO-DA-SILVA, J. M. et al. Interaction of grape seed procyanidins with various proteins in relation to wine fining. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 111-125, 1991.

RIVERO-PÉREZ, M. D. et al. Antioxidant potential of single-variety red wines aged in the barrel and in the bottle. **Food Chemistry**, v. 111, p. 957-964, 2008.

RIZZON, L. A. Metodologia para análise de vinho. Embrapa Uva e Vinho, 120 p., 2010.

RIZZON, L.A.; MANFROI, L. **Sistema de produção de vinho tinto: Fermentação**. Bento Gonçalves: EMBRAPA Uva e Vinho, 2006.

RODRIGUEZ-RODRIGUEZ, P., GOMEZ-PLAZA, E. Technical brief differences in the extraction of volatile compounds from oak chips in wine and model solutions. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 62, p. 127-132, 2011.

ROLLE, L. et al. Berry density and size as factors related to the physicochemical characteristics of Muscat Hamburg table grapes (*Vitis vinifera* L.). **Food Chemistry**, v. 173, p. 105 – 113, 2015.

RUIZ, A. et al. Hydroxycinnamic acids and flavonols in native edible berries of south Patagonia. **Food Chemistry**, v. 167, p. 84-90, 2015.

SÁ, M. et al. Extraction yields and anti-oxidant activity of proanthocyanidins from different parts of grape pomace: effect of mechanical treatments. **Phytochemical Analysis**, v. 25, p. 134-140, 2014.

SAMOTICHA, J; WOJDYLO, A.; GOLIS, T. Phenolic composition, physicochemical properties and antioxidant activity of interspecific hybrids of grapes growing in Poland. **Food Chemistry**, v. 215, p. 263-273, 2017.

SANTOS, M. **Análise cromática de vinhos tintos da variedade Cabernet Sauvignon do Rio Grande do Sul**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 78p. 2011.

SANTOS-BUELGA, C.; DE FREITAS, V. Influence of phenolic on wine organoleptic properties. In: M. V. Moreno-Arribas, & M. C. Polo (Eds.), *Wine chemistry and biochemistry* (pp. 529–570). New York: Springer Science+Business Media LLC, 2009.

SANZA, M. A. Sistema alternativo al envejecimiento en barrica. Disponível em: <[http://www.acenologia.com/ciencia76\\_03.htm](http://www.acenologia.com/ciencia76_03.htm)>. Acessado em: jan. 2017.

SAUCIER, C. et al. Extraction, detection, and quantification of flavano-ellagitannins and ethylvescalagin in a Bordeaux red wine aged in oak barrels. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 7349-7354, 2006.

SIMONETTI, P. et al. Polyphenol content and total antioxidant potential of selected Italian wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 1152-1155, 1997.

SOLEAS, G. J. et al. Resveratrol: A molecule whose time has come? Ande gone. **Clinical Biochemistry**, v. 30, p. 91-113, 1997.

SPRANGER, I. et al. Chemical characterization and antioxidant activities of oligomeric and polymeric procyanidin fractions from grape seeds. **Food Chemistry**, v. 108, p. 519-532, 2008.

TAI, Z. et al. Flavonol glycosides of *Pseudodrynaria coronans* and their antioxidant activity. **Chemistry of Natural Compounds**, v. 48, p. 221-224, 2012.

TALCOTT, S. T.; LEE, J. H. Ellagic acid and flavonoid antioxidant content of Muscadine wine and juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 3186-3192, 2002.

TERRIER, N.; PONCET-LEGRAND, C.; CHEYNIER, V. Flavanols, flavonols and dihydroflavonols. In: MORENO-ARRIBAS, M. V.; POLO, M. C. **Wine chemistry and biochemistry**. New York: Springer, 2009. cap. 9B, p. 463-507.

TSIMPLOULI, C. et al. *In vitro* activity of dietary flavonol congeners against human cancer cell lines. **European Journal of Nutrition**, v. 51, p. 181-190, 2012.

TORSKANGERPOLL, K.; ANDERSEN, O. M. Colour stability of anthocyanins in aqueous solutions at various pH values. **Food Chemistry**, v. 89, p. 427-440, 2005.

URZUA, A.; ECHEVERRIA, J.; ESPINOZA, J. Lipophilicity and antibacterial activity of flavonols: antibacterial activity of resinous exudates of *Haplopappus litoralis*, *H. chrysantemifolius* and *H. scrobiculatus*. **Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas**, v. 11, p. 369-376, 2012.

VIVAR-QUINTANA, A. M.; SANTOS-BUELGA, C.; RIVAS-GONZALO, J. C. Anthocyanin-derived pigments and colour of red wines. **Analytica Chimica Acta**, v. 458, p. 147-155, 2002.

VIVAS, M.; GLORIES, Y. Étude et optimisation des phénomènes impliqués dans le séchage naturel du bois de chêne. **Revue Française d'Oenologie**, v. 158, p. 28-35, 1996.

TORSKANGERPOLL, K.; ANDERSEN, O. M. Colour stability of anthocyanins in aqueous solutions at various pH values. **Food Chemistry**, v. 89, p. 427-440, 2005.

WANG, H.; RACE, E. J.; SHRIKHANDE, A. J. Characterization of anthocyanins in grape juices by ion trap liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 51, p. 1839-1844, 2003.

WINEPEDIA, 2013. Vinho reservado, de reserva e gran reserva: afinal, qual é a diferença? Disponível em: <<https://www.clubedosvinhos.com.br/vinho-reservado-de-reserva-e-gran-reserva-afinal-qual-e-a-diferenca/>>. Acesso em: mar. 2017.

WOOTTON-BEARD, P. C.; MORAN, A.; RYAN, L. Stability of the total antioxidant capacity and total polyphenol content of 23 commercially available vegetable juices before and after in vitro digestion measured by FRAP , DPPH , ABTS and Folin – Ciocalteu methods. **Food Research International**, v. 44, p. 217-224, 2011.

YOSHIMOTO, M., et al. Antimutagenicity of deacylated anthocyanins in purple-fleshed sweet potato. **Bioscience Biotechnology and Biochemistry**, v. 65, p. 1652-1655, 2001.

ZAFRILLA, P. et al. Changes during storage in conventional and ecological wine: Phenolic content and antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 4694-4700, 2003.

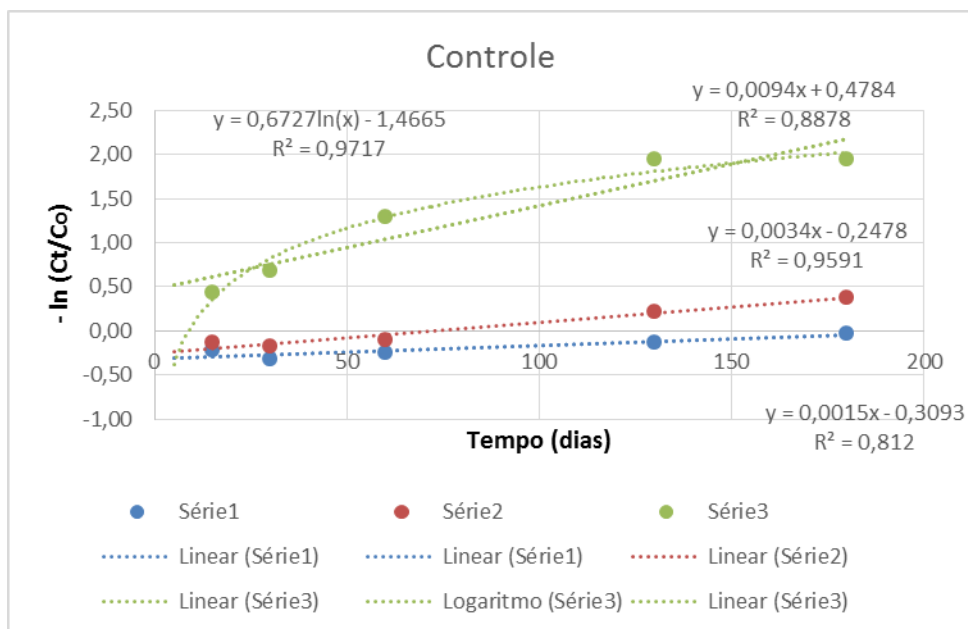
ZHANG, B. et al. Copigmentation of malvidin-3-O-glucoside with five hydroxybenzoic acids in red wine model solutions: Experimental and theoretical investigations. **Food Chemistry**, v. 170, p. 226-233, 2015.

ZHANG, B. et al. Review A Review of Polyphenolics in Oak Woods. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, p. 6978-7014, 2015.

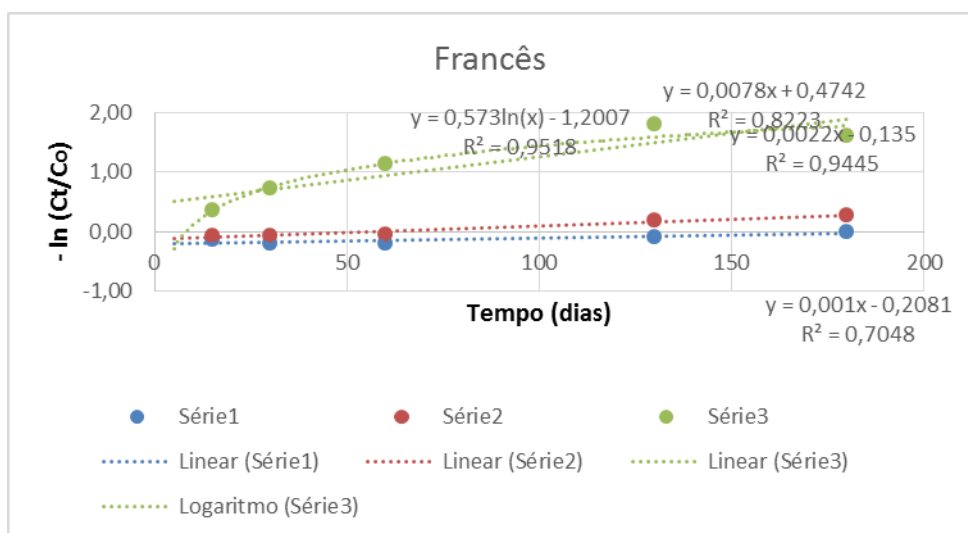
ZOECKLEIN, B. W., FUGELSANG, K. C., GUMP, B. H., NURY, F. S. **Wine analysis and production**. Chapman & Hall, New York, NY, USA, 1994.

## ANEXOS

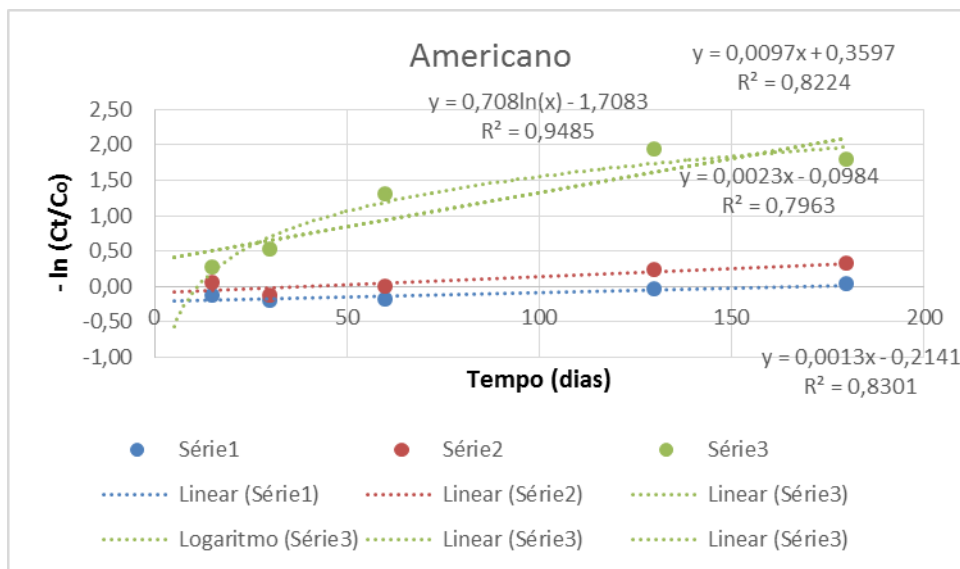
**Figura 21.** Cinética de degradação de antocianinas presentes nos vinhos controle durante o período de armazenamento sob diferentes temperaturas



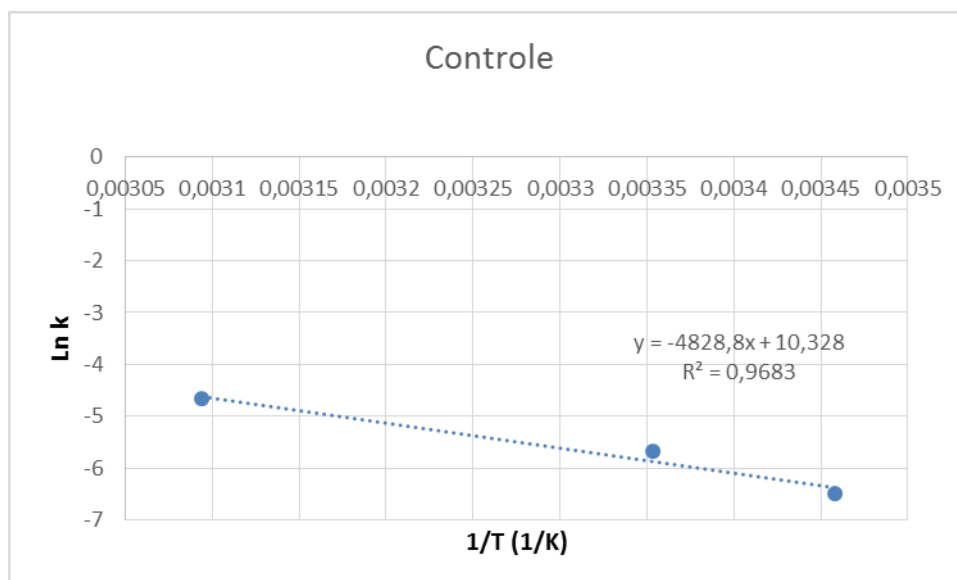
**Figura 22.** Cinética de degradação de antocianinas presentes nos vinhos tratados com carvalho francês durante o período de armazenamento sob diferentes temperaturas



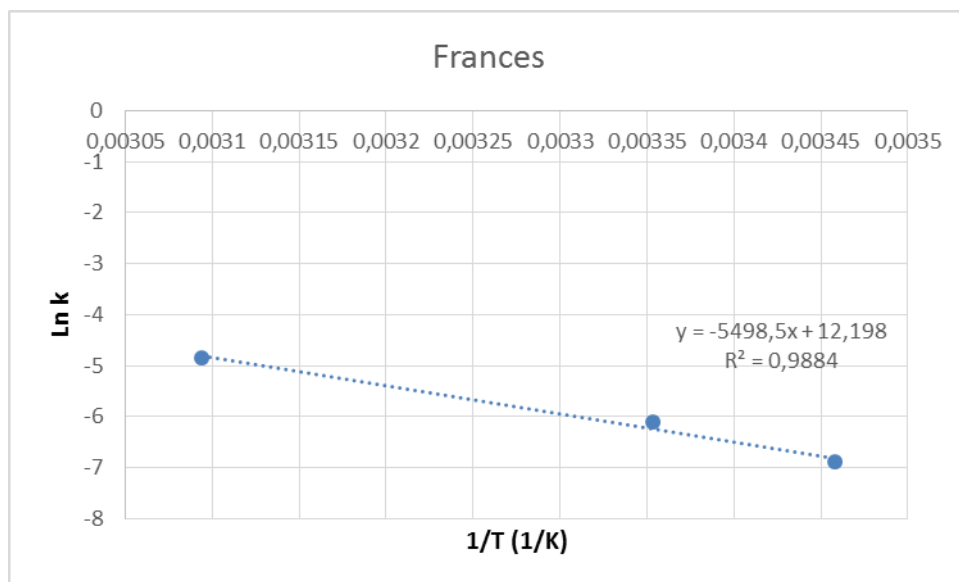
**Figura 23.** Cinética de degradação de antocianinas presentes nos vinhos tratados com carvalho americano durante o período de armazenamento sob diferentes temperaturas



**Figura 24.** Dependência da constante de velocidade (k) com a temperatura para o desaparecimento de antocianinas totais durante o armazenamento dos vinhos controles



**Figura 25.** Dependência da constante de velocidade (k) com a temperatura para o desaparecimento de antocianinas totais durante o armazenamento dos vinhos tratados com carvalho francês



**Figura 26.** Dependência da constante de velocidade (k) com a temperatura para o desaparecimento de antocianinas totais durante o armazenamento dos vinhos tratados com carvalho americano

