

Carolina Pretto Panceri

Desidratação de uvas Cabernet Sauvignon e Merlot em ambiente controlado: caracterização das uvas e dos vinhos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências dos Alimentos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientador: Profa. Dra. Marilde T. Bordignon-Luiz.

Florianópolis
2014

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

Panceri, Carolina Pretto

Desidratação de uvas Cabernet Sauvignon e Merlot em ambiente controlado: caracterização das uvas e dos vinhos / Carolina Pretto Panceri; orientadora, Marilde Terezina Bordignon-Luiz – Florianópolis, SC, 2014.

131 p.

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

Inclui referências

1. Ciência dos Alimentos. 2. Desidratação de uvas. 3. Vinho. 4. Compostos fenólicos. 5. Minerais. I. Bordignon-Luiz, Marilde Terezinha. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos. III. Título.

Desidratação de uvas Cabernet Sauvignon e Merlot em ambiente controlado: caracterização das uvas e dos vinhos

Por

Carolina Pretto Panceri

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

Florianópolis, 27 de fevereiro de 2014.

Profa. Dra. Roseane Fett

Coordenadora Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Alimentos
– CAL/CCA/UFSC

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Marilde Terezinha Bordignon-Luiz
Orientador (UFSC)

Prof. Dr. Aparecido Lima da Silva
Membro (UFSC)

Profa. Dra. Renata Dias de Mello Castanho Amboni
Membro (UFSC)

Prof. Dr. Luciano Vitali
Membro (UFSC)

Dedico à meus pais, Dirce e Luiz.

AGRADECIMENTOS

À Deus, sempre presente em minha vida, iluminando meus caminhos.

À meus pais, Dirce Olivete Pretto Panceri e Luiz Panceri, exemplos de vida, pelo grande amor e incansável apoio.

À meus irmãos Sara e Luigi, que sempre estiveram presentes, mesmo quando distantes pelo companheirismo e cumplicidade.

Ao meu namorado Carlos Miguel Rocha pelo incentivo ao início do mestrado, pelo carinho, compreensão e motivação nos momentos que passamos juntos.

À minha orientadora, Profa. Dra. Marilde T. Bordignon Luiz, pela oportunidade e confiança depositada para realização deste trabalho e por todo o aprendizado compartilhado.

À meus tios e padrinhos, Celso Panceri pela ideia de pesquisa e Divanete Cendron Panceri pelas orações e incentivo.

Ao enólogo Marcel G. Salante pela dedicação à esta pesquisa, e por compartilhar de seus conhecimentos.

Aos amigos e companheiros do laboratório de Bioquímica de Alimentos: Nayla, Saionara, Vivian, Isabela, Isabel, Vinícius, Trilícia, Daiane e Odinei por todo auxílio e por compartilharem comigo momentos especiais.

À todos os professores do PGCAL pelos ensinamentos e aos demais colegas e funcionários do Departamento de Ciências dos Alimentos.

À CAPES, CNPq e FAPESC pelo auxílio financeiro concedido durante o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

PANCERI, Carolina P. Desidratação de uvas Cabernet Sauvignon e Merlot em ambiente controlado: caracterização das uvas e dos vinhos. 2014. 131p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC.

A desidratação de uvas para vinificação é um processo pré-fermentativo utilizado para prolongar o processo de maturação natural das uvas e concentrar sólidos solúveis totais. Este processo altera a composição da uva, principalmente quanto ao teor de açúcares, ácidos orgânicos, compostos fenólicos e compostos voláteis, estas alterações são influenciadas por fatores, como temperatura, umidade relativa, fluxo de ar da câmara, tempo e percentual de desidratação (m/m). O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da desidratação em ambiente controlado (7 °C, 35% de umidade relativa e fluxo de ar 12m³/s) na composição química de uvas Cabernet Sauvignon e Merlot e caracterizar os vinhos obtidos destas uvas. Para avaliar a evolução da composição química das uvas durante o processo de desidratação, as uvas foram analisadas no momento da colheita e a cada 7 dias até desidratarem 30 e 40% (m/m) de seu peso inicial. Os vinhos foram obtidos de uvas vinificadas no momento da colheita e de uvas vinificadas após a desidratação de 30 e 40% (m/m). Uvas e vinhos foram analisados quanto à composição fenólica, atividade antioxidante *in vitro* e teor mineral. A desidratação de 30 e 40% (m/m) das uvas Cabernet Sauvignon e Merlot aumentou entre 25 e 39% o teor de sólidos solúveis totais, e os vinhos obtidos destas amostras apresentaram teor alcoólico entre 14,17 e 17,53% em volume, caracterizando-os como vinhos licorosos. O processo de desidratação das uvas Cabernet Sauvignon e Merlot aumentou o teor de compostos fenólicos totais, proporcionando amostras de uva com atividade antioxidante entre 211,48 - 248,89 µmol TEAC/100g de uva. O teor fenólico total, com exceção das antocianinas monoméricas totais, foi maior nos vinhos elaborados com uvas desidratadas 30 e 40% (m/m), resultando em vinhos com atividade antioxidante *in vitro* elevada. O vinho Merlot elaborado com uva desidratada 40% e o vinho Cabernet Sauvignon elaborado com uva desidratada 30% apresentaram os maiores teores de polifenóis totais (1588,50 - 1533,31 mg L⁻¹ ácido gálico) e atividade antioxidante (5,29 - 6,01 mMol TEAC L⁻¹). A composição elementar mostrou que o percentual de desidratação influenciou na concentração dos elementos nas uvas e nos vinhos, sendo o potássio o elemento em

maior concentração nas amostras de uvas (119,49-137,48 mg/100g de uva) e vinhos (1002,91-1696,10 mg L⁻¹). A análise de componentes principais das amostras de uva e vinho destaca que as modificações na composição da uva estão relacionadas com o percentual de desidratação e influenciam diretamente na composição final dos vinhos. Este estudo é a primeira pesquisa detalhada em relação à composição mineral de uvas desidratadas em diferentes percentuais e seus vinhos.

Palavras-Chave: Desidratação de uvas. Vinho. Compostos Fenólicos. Atividade antioxidante. Minerais.

ABSTRACT

PANCERI, Carolina P. Dehydration of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes in controlled environment: characterization of grapes and wines. 2014. 131p. Dissertation (Master's in Food Science). Federal University of Santa Catarina. Florianópolis – SC.

Dehydration of grapes for winemaking is a pre-fermentative process used to extend the natural ripening process and concentrate soluble solids of the grapes. This process changes the grapes composition, mainly sugars content, organic acids and phenolic and volatile compounds, and these changes are influenced mainly by the temperature, relative humidity, airflow of the chamber–dryer and dehydration percentage (w/w). The objective of this research was to study the effect of the dehydration in controlled conditions (7 °C, relative humidity of 35% and volumetric airflow of 12 m³/s) on the chemical composition of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes and, to characterize the wines from these grapes. In order to verify the changes in the chemical composition of the grapes during the dehydration process, samples were taken at harvest and every seven days until the grapes reached the drying percentages of 30 and 40% (w/w). Grapes and wines were analysed in relation to its phenolic composition, antioxidant activity *in vitro* and elemental content. The dehydration process increased the soluble solids content of the 30 and 40% dried grapes in 25 and 39% respectively, and the wines elaborated with these grapes showed alcohol content between 14.17 and 17.53 % by volume, which characterizes these wines as liquor wines. The dehydration of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes increased the phenolic compounds of the grapes, providing grape samples with antioxidant activity between 211.48 - 248.89 µmol TEAC/100g of grape berry. The total phenolic content, with exception of total monomeric anthocyanin content, was higher in wines made from 30 and 40% (w/w) dried grapes, resulting in wines with higher antioxidant activity. The Merlot wine elaborated with grapes dehydrated 40% (w/w) and the Cabernet Sauvignon wine elaborated with grape dehydrated 30% (w/w) showed the higher values of total phenolic content (1588.50 - 1533.31 mg L⁻¹ gallic acid) and antioxidant activity (5.29 – 6.01 mMol TEAC L⁻¹). The elemental analysis showed that the dehydration percentage affects the elements concentration in grapes and in wines, and potassium was the element in higher concentration in the grapes samples (from 119.49 to 137.48 mg/100g of grape berry) and wines (1002.91 to 1696.10 mg L⁻¹).

Principal components analysis of grapes and wines demonstrated that the changes in the grape composition are correlated with the dehydration percentages, which influenced the final chemical composition of the wines. This study reports the first detailed research on the mineral composition of dried grapes in different percentages and their wines.

Keywords: Dehydration of grapes. Wine. Phenolic compounds. Antioxidant activity. Minerals.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1	Desidratação de uvas em ambiente controlado para obtenção de vinho Amarone della Valpolicella (A), Sforzato di Valtellina (B), Vin de Paile (C) e desidratação na planta para obtenção de Icewine (D).....	30
-------------------	--	----

CAPÍTULO 2

Figure 1	Drying curves for Cabernet Sauvignon and Merlot grapes.....	59
Figure 2	Experimental data and values predicted by the Handerson and Pabis model for moisture ratio versus drying time for Cabernet Sauvignon and Merlot grapes.....	60
Figure 3	Principal component analysis of the results for Aw, SSC, IC, TP, TMA, antioxidant activity (ABTS and DPPH methods), all individual phenolic compounds and all minerals for the CST0, CST30, CST40, MT0, MT30 and MT40 samples.....	70

CAPÍTULO 3

Figura 3.1	Curvas de fermentação dos vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot obtidos de uvas desidratadas em diferentes percentuais.....	95
Figura 3.2	Atividade antioxidante (mMol TEAC L ⁻¹) determinada pelos métodos ABTS, DPPH e FRAP para as amostras de vinho Cabernet Sauvignon e Merlot elaboradas com uvas desidratadas em diferentes percentuais	104

Figura 3.3	Análise de componentes principais realizada com os resultados significativos da composição química de vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot elaborados a partir de uvas desidratadas em diferentes percentuais: teor alcoólico, pH, Acidez total, AMT, AP, TN, compostos fenólicos individuais (ácidos protocateico e <i>p</i> -cumárico, miricetina, quercetina, campferol e, malvidina, delphinidina, cianidina e peonidina-3-monoglicosídeo) e elementos minerais (Na, Mg, K, Ca, Zn, Cu, Al, Cr, Sr e Ba).....	110
-------------------	---	-----

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1.1	Principais ácidos orgânicos da uva e do vinho.....	36
Tabela 1.2	Principais compostos não-flavonoides da uva e do vinho.....	40
Tabela 1.3	Principais compostos flavonoides da uva e do vinho.....	42

CAPÍTULO 2

Table 1	Results for water activity (Aw), soluble solids content (SSC, Brix), titratable acidity (meq/L), pH, organic acids (g/100 g grape berries), total polyphenols content (TP, mg gallic acid/100 g grape berries), total monomeric anthocyanin (TMA, mg malvidin-3-glucoside/100 g grape berries) and colour intensity (CI, index) of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes during dehydration process.....	61
Table 2	Total content of individual phenolic compounds ($\mu\text{g}/100\text{g}$ grape berries) and antioxidant activity ($\mu\text{mol TEAC}/100\text{g}$ grape berries) for Cabernet Sauvignon and Merlot grapes with different percentages of dehydration	64
Table 3	Elemental composition ($\mu\text{g}/100\text{g}$ grape berries) of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes with different percentages of dehydration.....	67

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1	Parâmetros enológicos clássicos dos vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot obtidos de uvas desidratadas em diferentes percentuais.....	93
-------------------	--	----

Tabela 3.2	Ácidos orgânicos (g L^{-1}) em amostras de vinho Cabernet Sauvignon e Merlot elaboradas a partir de uvas desidratadas em diferentes percentuais....	97
Tabela 3.3	Composição fenólica e parâmetros de cor das amostras de vinho Cabernet Sauvignon e Merlot elaboradas com uvas desidratadas em diferentes percentuais.....	99
Tabela 3.4	Compostos fenólicos individuais (mg L^{-1}) em amostras de vinho Cabernet Sauvignon e Merlot desidratadas em diferentes percentuais.....	102
Tabela 3.5	Elementos minerais em amostras de vinho Cabernet Sauvignon e Merlot elaborados com uvas desidratadas em diferentes percentuais.....	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% vol.	Teor alcoólico ou percentagem de álcool por volume
ABTS	ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazol) 6-ácido sulfônico
AC	Antocianinas copigmentadas
ACP	Análise de componentes principais
AM	Antocianinas monoméricas
AMT	Antocianinas monoméricas totais
AOC	Apelação de origem controlada (do francês " <i>Appellation D'Origine Contrôlée</i> ")
AP	Antocianinas poliméricas
Aw	Atividade de água (do inglês " <i>Water activity</i> ")
B1	Procianidina B1 dímero de catequina e epicatequina
CI	Intensidade da cor (do inglês " <i>Colour intensity</i> ")
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
DC	Densidade de cor
DMACA	<i>p</i> -dimetilaminocinamaldeído
DMPD	<i>N,N</i> -Dimetil- <i>p</i> -fenilendiamina dicloridrato
DOC	Denominação de Origem Controlada
DOCG	Denominação de Origem Controlada e Garantida
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazil
ET	Ésteres tartárico
FAT	Flavanóis totais
FOT	Flavonóis totais
FRAP	Poder antioxidante / redutor do ferro (do inglês " <i>Ferric reducing antioxidant potential</i> ")
hl	Hectolitro (corresponde a 100 L)
HRSA	Capacidade de sequestrar radicais hidroxil (do inglês " <i>hydroxyl-radical-scavenging activity</i> ")
IC	Intensidade de cor

ICP-MS	Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês <i>“Inductively coupled plasma mass spectrometry”</i>)
m/m	Massa por massa
MR	Razão entre umidades (do inglês <i>“moisture ratio”</i>)
nd	Não detectado
nm	Nanômetros
OD	<i>orto</i> -difenóis
OIV	Organização Internacional da Videira e do Vinho (do francês <i>“Organization Internationale de la Vigne et du Vin”</i>)
ORAC	Capacidade de absorvência do radical oxigênio (do inglês <i>“oxygen radical scavenging capacity”</i>)
PCA	Análise de componentes principais (do inglês <i>“Principal component analysis”</i>)
PNP	Polifenóis não-polimerizados
PP	Polifenóis polimerizados
PT	Polifenóis totais
SRSA	Capacidade de sequestrar radicais superóxido (do inglês <i>“Superoxide radical scavenging activity”</i>)
SSC	Sólidos solúveis totais (do inglês <i>“Soluble solids content”</i>)
SST	Sólidos solúveis totais
TBARS	Substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (do inglês <i>“Thiobarbituric acid reactive substances”</i>)
TEAC	Atividade antioxidante equivalente ao Trolox
TN	Tonalidade de cor
TPTZ	2,4,6-tri(2-piridil)-s-triazina sulfônico
TROLOX	6-Hidroxi-2,5,7,8-tetrametilchroman-2-ácido carboxílico
UV-Vis	Ultravioleta-visível
VQA	Agência Reguladora de Denominação de Origem de vinhos produzidos em Ontario-Canadá (do inglês <i>“Vintners Quality Assurance”</i>)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	21
CAPÍTULO 1	
Revisão bibliográfica.....	25
1 Desidratação de uvas.....	27
2 Vinhos de uvas desidratadas.....	30
2.1 Recioto.....	31
2.2 Amarone Della Valpolicella.....	31
2.3 Sforzato Di Valtellina.....	31
2.4 Vin De Paile.....	32
2.5 Icewine.....	32
3 Composição química da uva e do vinho.....	33
3.1 Açúcares.....	33
3.2 Álcoois.....	34
3.3 Ácidos orgânicos.....	35
3.4 Compostos fenólicos.....	37
3.4.1 Compostos não-flavonoides.....	39
3.4.2 Compostos flavonoides.....	41
3.5 Minerais.....	45
4 Atividade antioxidante.....	46
CAPÍTULO 2	
Efeito do processo de desidratação no conteúdo mineral, compostos fenólicos e atividade antioxidante de uvas Cabernet Sauvignon e Merlot.....	49
Resumo.....	50
Abstract.....	50
1 Introduction.....	51
2 Material and methods.....	53
2.1 Chemicals.....	53
2.2 Samples.....	53
2.3 Drying analysis.....	54
2.4 Oenological parameters.....	55
2.5 Spectrophotometric analysis.....	55
2.6 HPLC analysis.....	55
2.7 Antioxidant activity.....	56
2.8 ICP-MS analysis.....	57
2.9 Statistical analysis.....	57

3 Results and discussion.....	58
3.1 Drying analysis.....	58
3.2 Oenological parameters.....	60
3.3 Phenolic compounds and antioxidant activity.....	62
3.4 Mineral composition.....	66
3.5 Principal components analysis.....	69
4. Conclusions.....	70
References.....	71

CAPÍTULO 3

Compostos fenólicos, atividade antioxidante e elementos minerais de vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot elaborados com uvas desidratadas.....

79

Resumo..... **80**

Abstract..... **81**

1 Introdução..... **82**

2 Material e métodos..... **83**

2.1 Material..... 83

2.1.1 Reagentes químicos..... 83

2.1.2 Amostras..... 84

2.2 Métodos..... 85

2.2.1 Parâmetros enológicos clássicos..... 85

2.2.2 Análises espectrofotométricas..... 86

2.2.3 Atividade antioxidante *in vitro*..... 88

2.2.4 Análises cromatográficas..... 89

2.2.5 Análise de minerais por ICP-MS..... 91

3 Resultados e discussão..... **92**

3.1 Parâmetros enológicos clássicos..... 92

3.2 Ácidos orgânicos..... 96

3.3 Composição fenólicos total e parâmetros de cor..... 98

3.4 Compostos fenólicos individuais..... 100

3.5 Atividade antioxidante e correlação com os compostos fenólicos..... 104

3.6 Composição elementar..... 105

3.7 Análise de componentes principais..... 109

4 Conclusões..... **111**

CONSIDERAÇÕES GERAIS..... **113**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... **115**

INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta uma viticultura diversificada, pois produz variedades de uvas Americanas e híbridas que são utilizadas para elaboração de vinhos de mesa, suco de uva, entre outros, e variedades de *Vitis vinifera* para elaboração de vinhos finos e espumantes (PROTAS, 2011). A produção de variedades de *Vitis vinifera* está concentrada no sul do país, região onde algumas técnicas de sobrematuração são empregadas para melhorar a qualidade das uvas, porém, a utilização do processo de desidratação de uvas em ambiente controlado para produção de vinhos diferenciados ainda não é utilizada.

A desidratação de uvas para vinificação é uma prática realizada em diversos países com o intuito de prolongar o processo de maturação natural das uvas e concentrar sólidos solúveis totais (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a). A desidratação pode ser realizada de diversas formas: antes da colheita quando as uvas permanecem na própria planta e desidratam através da colheita tardia em condições de calor ou frio; e após a colheita expondo as uvas ao sol, ou mantendo as uvas em ambiente controlado (VALERO et al., 2008; FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2013). As técnicas de desidratação em ambiente natural, dependem exclusivamente das condições climáticas e, as uvas ficam vulneráveis à infecção por fungos produtores de toxinas, como a ocratoxina A (SERRATOSA et al., 2008). Considerando isto, técnicas tradicionais de desidratação são adaptadas para escalas industriais as quais são mais rápidas, homogêneas e seguras (DOYOMAZ, 2006).

Açúcares, álcoois, ácidos orgânicos, polifenóis e minerais são os principais compostos de uvas e vinhos. Os compostos fenólicos são importantes na composição da uva e na qualidade dos vinhos, pois contribuem diretamente para propriedades sensoriais como cor, adstringência e amargor (PUÉRTOLAS et al., 2010). Os polifenóis da uva e do vinho são principalmente flavonoides (antocianinas, flavonóis e flavanóis), estilbenos e ácidos fenólicos, todos conhecidos pelo envolvimento nas reações de polimerização, condensação e copigmentação, e também pela sua forte ação bioativa (PUÉRTOLAS et al., 2010). A estrutura química dos polifenóis torna-os adequados para atuar como antioxidantes, prendendo e neutralizando radicais livres, e proporcionando efeitos benéficos para a saúde. Os compostos fenólicos já foram descritos como capazes de reduzir o risco de doenças crônicas, eliminar os radicais livres que induzem relaxamento vascular, e exibem propriedades anti-inflamatórias, anticancerígenas, antiviral e

antibacteriana (GRIS et al., 2011a). Já os minerais são encontrados nas cascas, sementes e polpa da uva e são oriundos principalmente da absorção dos elementos do solo pelas videiras, e por isso podem ser utilizados para determinar a origem e autenticidade dos vinhos (PANEQUE et al., 2010). No entanto, fatores como clima, variedade de uva, utilização de produtos fitossanitários nos vinhedos e processos de vinificação interferem na composição elementar das uvas e dos vinhos (CASTIÑEIRA et al., 2002).

Processos pré-fermentativos como a desidratação em ambiente controlado resultam em modificações na composição da uva, principalmente no teor de compostos fenólicos, e conseqüentemente nas propriedades dos vinhos elaborados a partir destas uvas (COSTANTINI et al., 2006; PUÉRTOLAS et al., 2010). Pesquisas em nível metabólico demonstraram que o processo de desidratação resulta na expressão elevada de genes envolvidos nos mecanismos de proteção, bem como nos genes relacionados com o metabolismo secundário, em particular dos compostos fenólicos e vias de terpenos (ZAMBONI et al., 2008). Além disso, estudos mostram que a desidratação pode facilitar a extração dos compostos fenólicos durante a vinificação (MARQUEZ et al., 2012).

As mudanças observadas na composição química das uvas durante o processo de desidratação são influenciadas pela temperatura, umidade relativa e fluxo de ar aplicado, bem como o tempo de desidratação e a perda de peso final. A utilização de baixas temperaturas durante a desidratação acarreta em lentos processos de perda de água, no entanto, reduz a oxidação de compostos voláteis. A aplicação de baixa umidade relativa no processo de desidratação permite o aumento no teor de sólidos solúveis totais além de permitir maior incremento no teor total de compostos fenólicos em relação a umidades relativas altas (BELLINCONTRO et al, 2004; MENCALLI et al, 2010; CIRILLI et al., 2012).

Diante do exposto o objetivo desta pesquisa foi estudar os efeitos da desidratação em ambiente controlado (7 °C, 35% de umidade relativa e fluxo de ar 12m³/s) na composição química de uvas Cabernet Sauvignon e Merlot durante o processo de desidratação, e caracterizar os vinhos obtidos destas uvas. Este estudo é a primeira pesquisa detalhada em relação à composição mineral de uvas desidratadas em diferentes percentuais e seus vinhos.

O presente trabalho está estruturado em três capítulos, sendo que o primeiro capítulo apresenta a revisão bibliográfica e os demais foram elaborados no formato de artigos científicos apresentando os resultados

desta pesquisa. O Capítulo 1 apresenta o referencial teórico sobre os fundamentos e técnicas de desidratação de uvas, os diferentes vinhos elaborados a partir de uvas desidratadas, os principais compostos químicos da uva e do vinho, e a capacidade antioxidante dos vinhos. O Capítulo 2 apresenta os resultados da composição química das uvas Cabernet Sauvignon e Merlot durante o processo de desidratação. O Capítulo 3 apresenta os resultados da caracterização dos vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot elaborados com as uvas desidratadas quanto à composição fenólica, atividade antioxidante *in vitro* e composição mineral.

CAPÍTULO 1

Revisão bibliográfica

1. Desidratação de uvas

A desidratação é uma técnica que iniciou devido a necessidade de prolongar o período de armazenamento de produtos, principalmente frutas e vegetais, considerando sazonalidade, rendimento e distribuição dos mesmos para a população (JAIRAJ; SINGH; SRIKANT, 2009). Trata-se de um processo complexo que envolve a diminuição da umidade do produto (MASKAN; KAYA; MASKAN, 2002), o que resulta em alterações na composição e na qualidade do alimento.

O processo de desidratação envolve a migração da água do interior do produto para a superfície e posterior evaporação, portanto, é um fenômeno de transferência de calor e de massa (BARMWAL; TIWARI, 2008). A perda de água começa quando a saturação de vapor dentro da célula vegetal difere do vapor de água do seu exterior. Essa diferença é conhecida como déficit de pressão de vapor (COSTANTINI et al., 2006).

A desidratação é considerada um estresse fisiológico, pois causa modificações no metabolismo das frutas e vegetais. Em uvas para vinificação o processo de desidratação é, muitas vezes forçado, com intuito de aumentar o teor de açúcar e obter vinhos doces de sobremesa ou vinhos mais alcoólicos, secos com aroma especial (COSTANTINI et al., 2006).

O processo de desidratação gera modificações nas características físicas e químicas do produto. As alterações físicas modificam o aspecto do produto, causando ressecamento da casca e cristalização. As mudanças químicas influenciam, principalmente, a cor, textura e odor dos alimentos (MASKAN; KAYA; MASKAN, 2002). As modificações químicas que ocorrem nas uvas durante o processos de desidratação são induzidas pelo metabolismo endógeno da uva e pela ação de fungos, resultando em modificações na qualidade do vinho (BARBANTI et al., 2008).

Estudos demonstraram que a desidratação após a colheita afeta os processos metabólicos da uva, conduzindo a um elevado grau de expressão de genes envolvidos nos mecanismos de proteção contra o estresse, mecanismos de transporte de hexoses, bem como dos genes relacionados ao metabolismo secundário, particularmente dos compostos fenólicos e terpenos (ZAMBONI et al., 2008). O teor de compostos fenólicos é fortemente influenciado pelo processo de desidratação após a colheita e depende da condição de desidratação utilizadas. O teor total de compostos fenólicos tende a aumentar durante o processo de desidratação, principalmente devido ao efeito de

concentração, ou então produção de metabólitos como estilbenos e flavonóis, todavia algumas classes de compostos fenólicos podem diminuir, como as antocianinas (VERSARI et al., 2001; BELLINCONTRO et al., 2004, 2009). Isso demonstra que as uvas mantem-se metabolicamente ativas após a colheita e que a desidratação é um balanço entre os processos de síntese e a oxidação de compostos (SERRATOSA et al., 2008; BOGHI et al., 2012).

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

Em algumas regiões vinícolas, as condições climáticas de umidade e insolação, possibilitam o desenvolvimento do fungo *Botrytis cinerea*. A presença do fungo *Botrytis cinerea*, considerado nestes casos como podridão nobre, induz a decomposição da casca da uva, resultando em uma maceração enzimática a qual permite a evaporação da água do interior da baga e a concentração dos demais compostos. A desidratação por podridão nobre é responsável por um dos mais importantes vinhos doces do mundo, o *Sauternes* (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

O processo de desidratação de uvas na planta (*on-vine*) acontece através da colheita tardia, no qual as uvas são deixadas na videira pelo maior tempo possível, muitas vezes após rompimento leve do pedúnculo. As bagas desidratam perdendo progressivamente a água, devido as condições climáticas do local de produção, o qual pode ser quente ou frio. Quando a colheita tardia é realizada em temperaturas frias as uvas ficam nas videiras até congelarem por nevascas, resultando em mostos ricos em açúcares e substâncias aromáticas (FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2013). Durante o processo de desidratação de uvas na planta os fenômenos bioquímicos da maturação acontecem normalmente, como por exemplo, o afinamento da casca, devido à degeneração da parede celular (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

O processo de desidratação após a colheita (*off-vine*) é realizado expondo as uvas ao sol por um determinado período, sendo que os cachos são regularmente virados e cobertos durante a noite para

proteger da umidade. Em outros casos, os cachos ficam sempre ao ar livre sobre estrados de palha. Estes processos de desidratação resultam em um aumento da concentração de açúcar, e ainda permitem um aumento da tipicidade aromática dos mostos que alcança concentrações elevadas de álcoois superiores e terpenos (RIBÉRAU-GAYON et al., 2006a). A secagem de uvas ao sol é o processo de desidratação após a colheita mais antigo e o emprego desta técnica é comum, pois trata-se de um método natural e fácil, com vantagens econômicas frente a outras técnicas de desidratação (PANGAVHANE; SAWHNEY, 2002).

A desidratação na planta ou após a colheita pela exposição natural das uvas ao sol ou ao frio deixa as bagas vulneráveis ao ataque de insetos, chuvas e aparecimento de toxinas, como a ocratoxina A. Motivos como estes incentivaram o desenvolvimento de técnicas alternativas para desidratação, visando adaptar as condições naturais em ambientes controlados (SERRATOSA et al., 2008; SERRATOSA et al., 2010). Em ambientes com condições controladas o desenvolvimento do fungo *Aspergillus carbonarius*, e aparecimento da ocratoxina A é minimizada.

Os métodos de desidratação em ambiente controlado são realizados após a colheita e, o processo ocorre em condições de temperatura, umidade relativa e fluxo de ar controlados (FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2013). Os métodos de desidratação em ambiente controlado são utilizados em diferentes países, como por exemplo na Itália, para a produção de vinhos Recioto e Amarone della Valpolicella, processo que desidrata as uvas em até 40% (m/m) em condições controladas de temperatura (2-20 °C) e umidade relativa (40-90%). Neste processo fatores como condições do ar (fluxo, temperatura, umidade relativa) e características da uva (variedade, razão área de superfície/volume, espessura da casca, quantidade de cera que envolve a casca e grau de maturação) influenciam o resultado final do produto (BARBANTI et al., 2008).

Durante o processo de desidratação em ambiente controlado a temperatura utilizada desempenha papel importante, pois afeta a taxa de evaporação da água e o metabolismo secundário das uvas. De acordo com experimentos realizados por Ribéreau-Gayon et al. (2006a) a temperatura do ar que circula na câmara influencia diretamente a degradação do ácido málico. A utilização de baixas temperaturas resulta em um processo de desidratação lento e reduz a oxidação de compostos voláteis. Por outro lado, a utilização de baixa umidade relativa associada com o fluxo de ar durante o processo de desidratação acelera

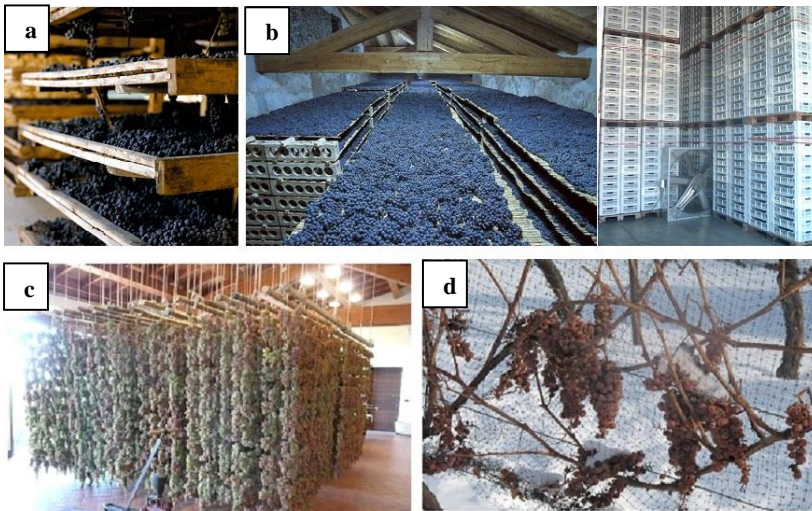
a perda de água (BELLINCONTRO et al, 2004; BARBANTI et al, 2008; MENCARELLI et al, 2010; CIRILLI et al, 2012).

2. Vinhos de uvas desidratadas

No mercado é encontrada uma grande variedade de vinhos obtidos a partir de uvas desidratadas, estes produtos são resultados de métodos distintos de desidratação como: exposição ao sol (Málaga, Pedro Ximenez, Passito), desidratação em ambiente controlado (Vin de Paille, Vin Santo, Amarone della Valpolicella, Recioto, Recioto di Soave, Sforzato di Valtellina) ou congelamento das uvas na planta (Icewine, Eiswein) (CHKAIBAN et al., 2007; VALERO et al., 2008).

As diferentes técnicas de desidratação de uvas, em ambiente controlado e natural, para obtenção de vinhos são apresentadas na Figura 1.1.

Figura 1.1 – Desidratação de uvas em ambiente controlado para obtenção de vinho Amarone della Valpolicella (a), Sforzato di Valtellina (b), Vin de Paile (c) e desidratação na planta para obtenção de Icewine (d).



Fonte: a) Cantine Aldegheri (2013), b) Consorzio di Tutela Vini di Valtellina (2013), c) Domaine Jean Bourdy (2013) e, d) Canada Icewine Culture (2013).

2.1 Recioto

Produzido na região de Valpolicella em Verona, norte da Itália, o Recioto é um vinho tinto doce, obtido de uvas desidratadas (*apassite*) com Denominação de Origem Controlada (DOC). Seu nome, Recioto, deriva da palavra *recia*, que em dialeto vênето significa orelha, isso porquê, as uvas para fazer o vinho provêm das orelhas dos cachos, onde ficam as bagas mais ricas em açúcar. É obtido das variedades Corvina (60%), Rondinella (30%) e Molinara (10%), as quais são colhidas e armazenadas em ambiente controlado, para que ocorra a desidratação. As uvas são desidratadas até apresentarem teores de açúcares totais em torno de 270 - 280 g L⁻¹, o que significa, em média, 70 dias de desidratação (DE ROSA, 1987).

2.2 Amarone Della Valpolicella

Amarone della Valpolicella é um vinho tinto seco que surgiu provavelmente como um derivado do Recioto, pois no início a região de Valpolicella – Itália, produzia somente Recioto e, muitas vezes o vinho continuava fermentando e o resultado era um vinho mais seco e amargo que o original (PAGLIARINI; TOMASELLI; BRENNNA, 2004). O nome Amarone vem de sua característica amarga e em 2003 foi reconhecido com a Denominação de Origem Controlada e Garantida (DOCG). De acordo com as normas de produção do Amarone, o vinho é elaborado a partir das variedades de uva Corvina (40-70%), Rondinella (20-40%) e Molinara (5-25%) as quais são colhidas em outubro e desidratadas durante três ou quatro meses em ambiente controlado (Figura 1.1a) até a concentração de açúcar de 27% (SUZZI et al., 1999). Durante este período o fungo *Botrytis cinerea* se desenvolve, principalmente na variedade Corvina, e resulta na produção de muitos compostos aromáticos e alguns polifenóis como o *trans-resveratrol*, conferindo ao vinho características sensoriais diferenciadas (PAGLIARINI; TOMASELLI; BRENNNA, 2004).

2.3 Sforzato Di Valtellina

O Sforzato di Valtellina é um vinho tinto seco produzido na região da Lombardia, norte da Itália, na região de Valtellina. O nome Sforzato deriva da prática de forçagem do amadurecimento das uvas, ou seja, da desidratação que as uvas sofrem antes de serem vinificadas (BONGIOLATTI, 2001).

O vinho é produzido a partir de uma variedade de uva autóctone chamada Chiavenasca, conhecida em outras regiões vinícolas como Nebiolo. A colheita acontece em meados de outubro e as uvas são acondicionadas em ambiente controlado no mínimo por 110 dias (Figura 1.1b), o que resulta em uma desidratação de aproximadamente 40%. O Sforzato Di Valtellina é um vinho reconhecido com Denominação de Origem Controlada e Garantida - DOCG (CONSORZIO TUTELA VINI DI VALTELLINA, 2004).

2.4 Vin De Paille

O Vin de Paille é elaborado na região do Jura, na França. As uvas Chardonnay, Poulsard e Savagnin são colhidas e os cachos selecionados são colocados para secar sobre plataformas de madeira forradas com palha, ou então são suspensos em arames em locais de muita ventilação (Figura 1.1c). A desidratação acontece devido à perda de água ou, em alguns casos, pelo ataque do fungo *Botrytis cinerea* (podridão nobre), processo que dura de 2 a 4 meses e os mostos obtidos apresentam teores de açúcar entre 301 a 350 g L⁻¹ (RIBÉRAU-GAYON et al., 2006a).

De acordo com a ‘*Appellation D'Origine Contrôlée*’ (AOC) o Vin de Paille encontra-se dentro da denominação dos vinhos Côtes du Jura e, é produzido em 15 municípios do Jura. O Vin de Paille apresenta teor alcoólico de 14% em volume e, é um vinho doce de cor âmbar que apresenta aromas de frutas cristalizadas como ameixa, laranja e mel (JORF, 2011).

2.5 Icwine

O Icwine ou Eiswein é um vinho de sobremesa obtido do mosto de uvas congeladas. As uvas são deixadas nos vinhedos sob temperaturas de 7 a 8 °C negativos até que o teor de sólidos solúveis totais seja superior a 35 °Brix (Figura 1.1d). O congelamento das bagas, remove a água através da cristalização, resultando na concentração do suco remanescente, e causa mudanças nos parâmetros de pH, acidez total e viscosidade dos mostos (SUBDNA et al., 2003). A colheita das uvas e a prensagem são realizadas quando as uvas ainda estão congeladas. Devido à alta concentração de açúcar (35 °Brix) a fermentação do Icwine acontece lentamente e termina antes de transformar todo o açúcar em álcool deixando açúcar residual (FENNEMA; POWRIE; MARTH, 1973).

O Eiswein é produzido na Alemanha a mais de dois séculos, porém o produto tornou-se popular somente nas últimas décadas. No Canadá a produção de Icewine começou no início dos anos 1980 e sua produção é regulamentada pelo ‘*Canadian Vintners Quality Assurance*’ (VQA), órgão que define a temperatura de colheita das uvas, o teor de sólidos solúveis totais mínimos e outros parâmetros para produção do Icewine (SUBDENA et al., 2003).

3. Composição química da uva e do vinho

A uva e o vinho são constituídos por inúmeros compostos, dos quais podem ser destacados açúcares, álcoois, ácidos orgânicos, polifenóis, minerais, compostos nitrogenados e substâncias voláteis. Os processos pré-fermentativos e a fermentação alcoólica modificam a composição do mosto, gerando produtos secundários, como etanol e álcoois superiores, o que torna a composição do vinho ainda mais complexa (RIBÉRAU-GAYON et al., 2006b; JACKSON, 2008).

3.1 Açúcares

Os principais açúcares das uvas são a glicose e a frutose. Suas concentrações são influenciadas pela variedade, estágio de maturação e sanidade do fruto. Os açúcares são produzidos durante a fotossíntese nos vegetais, sendo que em uvas no início da maturação há o predomínio da glicose, e ao final da maturação a relação glicose/frutose diminui, e o teor dos dois açúcares se equivale. O teor de açúcares nas uvas é caracterizado como sólidos solúveis totais (SST), expresso geralmente em °Brix (RIBÉRAU-GAYON et al., 2006b).

O teor de açúcares da uva é essencial para o processo de vinificação, pois a glicose e a frutose são transformadas em etanol, gás carbônico e outros subprodutos pela ação das leveduras durante a fermentação alcoólica. As uvas contêm ainda pequena concentração de açúcares não fermentescíveis (arabinose e xilose) sendo estes encontrados também nos vinhos. Além disso, os açúcares da uva e do vinho participam de diversas reações bioquímicas como reações com ácidos e bases, reação de Maillard, oxidação e redução. Os açúcares também contribuem para características sensoriais dos vinhos como corpo, untuosidade, doçura e aroma (JACKSON, 2008; MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

Processos pré-fermentativos como a desidratação podem alterar a concentração de açúcares da uva, devido principalmente ao efeito de concentração causado pela diminuição da umidade (MENCARELLI et al., 2010). Por outro lado o processo de desidratação com temperaturas entre 40 e 50 °C favorecem a reação de Maillard, resultando em amostras com grande concentração de pigmentos marrons (MARQUEZ et al., 2012).

3.2 Álcoois

A transformação dos açúcares do mosto pelas leveduras é a principal fonte de etanol dos vinhos, embora pequenos teores de etanol sejam produzidas nas células da uva (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b; JACKSON, 2008). O teor de etanol pode afetar as propriedades químicas, físicas e sensoriais do vinho, com efeitos na sensação de calor, no corpo, na viscosidade, no sabor, acidez, aroma, textura e estabilidade microbiológica (JACKSON, 2008; MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

O etanol apresenta função importante em relação à composição dos vinhos, pois atua como solvente, o que permite melhor extração dos compostos da uva, principalmente compostos fenólicos. Além disso, o etanol auxilia na dissolução de compostos voláteis produzidos durante a fermentação, o que reduz a perda destes aromas pela volatilização com o gás carbônico (JACKSON, 2008).

Nos vinhos o etanol pode ser expresso em termos de teor alcoólico ou percentagem de álcool por volume (% vol.), e o teor de etanol de um vinho é proporcional ao teor de sólidos solúveis totais da uva, por isso é fortemente influenciado pelas condições climáticas da safra e grau de maturação das uvas (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b). A concentração de etanol em vinhos tintos pode variar de 8 a 14% em volume, sendo que processos pré-fermentativos e técnicas de vinificação podem aumentar esse teor. A desidratação das uvas antes da vinificação possibilita a produção de vinhos com teor alcoólico acima de 14% em volume, devido ao aumento no teor de sólidos solúveis totais da uva (JACKSON, 2008). Conforme a legislação brasileira de padrões de identidade e qualidade dos vinhos, vinhos com teor alcoólico acima de 14% em volume são classificados como licorosos (BRASIL, 2004).

Além do etanol outros álcoois podem ser encontrados nos vinhos, os quais contribuem significativamente nas propriedades sensoriais do vinho, como o glicerol e os álcoois superiores (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

3.3 Ácidos orgânicos

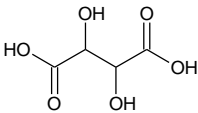
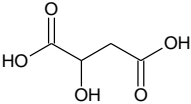
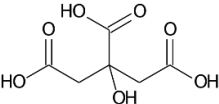
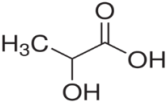
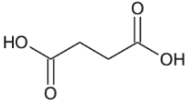
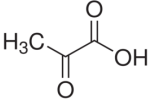
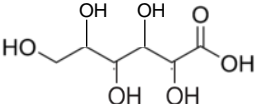
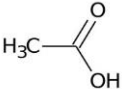
O vinho contém uma mistura complexa de ácidos orgânicos, os quais são originários da uva (ácido tartárico, málico e cítrico) e do processo de fermentação (ácido láctico, succínico e pirúvico). Uvas infectadas pelo fungo *Botrytis cinerea* podem conter também teores de ácido glucónico (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b; TOSI et al., 2012). Na Tabela 1.1 estão apresentadas as estruturas dos principais ácidos orgânicos encontrados em uvas e vinhos.

O ácido tartárico é um dos ácidos mais importantes na uva e no vinho devido às suas características químicas, suas propriedades organolépticas e resistência à degradação bacteriana (SALES; AMARAL; MATOS, 2001). É um ácido relativamente forte, o qual confere ao vinho pH entre 2,8 e 4,0 e sua concentração varia entre 1,5 a 4,0 g L⁻¹. A concentração do ácido tartárico nos vinhos também é influenciada pela concentração de íons de potássio e cálcio, os quais participam de reações com o ácido tartárico podendo formar sais (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

O ácido málico na uva é formado da hidrólise dos açúcares nos tecidos vegetais, é pouco estável, sendo catabolizado durante a maturação (FLANZY, 2000). No vinho durante a fermentação malolática, o ácido málico é transformado em ácido láctico. O ácido málico pode ainda ser oxidado por algumas espécies de *Acetobacter* e *Gluconobacter* e, portanto, sua concentração pode diminuir durante a fermentação acética (ZOTOU; LOUKOU; KARAVA, 2004). Por isso, somente pequenas concentrações deste ácido são encontradas nos vinhos tintos.

O ácido láctico é produzido principalmente através da fermentação malolática, que é realizada por bactérias do gênero *Leuconostoc*, *Oenococcus*, *Lactobacillus* ou *Pediococcus*, que são capazes de se multiplicar apesar do alto teor de etanol, baixo pH e presença de dióxido de enxofre. Durante a fermentação malolática as bactérias lácticas transformam o ácido málico (dicarboxílico) em ácido láctico (monocarboxílico). O ácido láctico contribui para a complexidade de aromas e sabores do vinho e confere estabilidade microbiológica (VILJAKAINEN; LAAKSO, 2000; JACKSON, 2008).

Tabela 1.1 – Principais ácidos orgânicos da uva e do vinho.

Ácido	Estrutura	Origem
Ácido L(+) Tartárico		Uva
Ácido L(-) Málico		Uva
Ácido cítrico		Uva
Ácido L(-) Láctico		Uva, Fermentação
Ácido Succínico		Fermentação
Ácido Pirúvico		Fermentação
Ácido Glucônico		Uvas infectadas pelo fungo <i>Botrytis cinerea</i>
Ácido Acético		Bactérias acéticas

Fonte: Adaptação de Ribéreau-Gayon et al. (2006b).

Outros ácidos podem estar presentes em vinhos, em menor concentração, como o cítrico, que pode ser metabolizado por alguns microrganismos, produzindo ácido acético. O ácido acético é um componente natural do mosto dos vinhos, presente em pequenas concentrações, mas é formado rapidamente em vinhos expostos ao ar. Os teores de ácido acético indicam a qualidade do vinho, pois estão correlacionados com a sanidade dos processos de elaboração. O ácido succínico é um produto da fermentação e é encontrado em pequenas concentrações nos vinhos, contribuindo para a acidez total. O ácido succínico caracteriza-se pela sua capacidade de produzir ésteres, que melhoram as características sensoriais dos vinhos durante o envelhecimento (ZOTOU; LOUKOU; KARAVA, 2004).

Os ácidos orgânicos contribuem para as propriedades organolépticas das bebidas como sabor, aroma e cor, bem como a estabilidade, características nutricionais, aceitabilidade e manutenção da qualidade (CASTIÑEIRA et al., 2002; MATO; SUÁREZ-LUQUE; HUIDOBRO, 2007; PERES et al., 2009). Estudos com uvas desidratadas indicam que a desidratação causa modificações no teor de ácidos orgânicos, incrementando valores de acidez total das amostras (MORENO et al., 2008).

3.4 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são quimicamente definidos como substâncias que possuem anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais (LEE et al., 2005). São oriundos do metabolismo secundário das plantas, sendo essenciais para o seu crescimento e reprodução, além disso, são compostos protetores das plantas por isso são sintetizados em condições de estresse como, infecções, ferimentos e radiações ultravioleta, entre outros (SIMÕES et al., 2000; ANGELO; JORGE, 2007).

Na uva estes compostos são encontrados principalmente na casca e na semente, sendo que a concentração dos polifenóis varia de acordo com os fatores de produção da planta, variedade da uva, tratos culturais, estágio de maturação, condições climáticas, clone e outros fatores (MAZZA, 1995; GÓMEZ-ALONSO; GARCÍA-ROMERO; HERMOSIN-GUTIÉRREZ, 2007; BURIN et al., 2011b). Nos vinhos a concentração de polifenóis encontrados também é influenciada pelos processos pré-fermentativos como desidratação, maceração, clarificação, adição de produtos enológicos entre outras práticas (GARRIDO; BORGES, 2013; FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-GRANDE;

SIMAL-GÁNDARA, 2013). O processo de desidratação de uvas antes da maceração e fermentação gera rupturas nas cascas facilitando a extração dos compostos fenólicos durante a elaboração dos vinhos (MARQUEZ et al., 2012).

Os compostos fenólicos desempenham diversas funções na qualidade do vinho, pois contribuem para suas características sensoriais, particularmente cor, adstringência, amargor e outras sensações táteis que definem a estrutura dos vinhos. Além disso, devido à rapidez com que os compostos fenólicos são oxidados, essas substâncias também são responsáveis pelo aparecimento da cor marrom dos vinhos e assim determinam direta ou indiretamente o tempo de armazenamento dos vinhos (WATERHOUSE, 2002; GARRIDO; BORGES, 2013).

Diversos estudos têm avaliado os efeitos bioquímicos e farmacológicos dos compostos fenólicos presentes na uva e no vinho, os quais apresentam atividade antioxidante *in vitro* (FERNÁNDEZ-PAZHÓN et al., 2004; CIMINO et al., 2007; GRIS et al., 2011a), e *in vivo* (WANG et al., 2006; RAZA; JOHN, 2007; GRIS et al., 2011b) além de propriedades anti-inflamatória, anticarcinogênicas e proteção contra doenças cardiovasculares (FRANKEL et al., 1998; SIGLETARY et al., 2003). De acordo com Gris et al. (2011a) o grau de polimerização dos compostos fenólicos no vinho influencia na sua biodisponibilidade e bioatividade.

Os compostos fenólicos da uva e do vinho são divididos em dois grandes grupos de acordo com sua estrutura química, sendo classificados como não-flavonoides e flavonoides. A desidratação afeta significativamente o metabolismo primário (deslocamento de respiração aeróbica para anaeróbica) e secundário (síntese de compostos voláteis e polifenóis) das uvas em relação ao teor de água perdida (MENCARELLI et al., 2010). Em geral, a concentração de compostos fenólicos individuais aumenta com o processo de desidratação das uvas principalmente devido ao efeito de concentração, hidrólise de compostos fenólicos polimerizados ou ainda pela síntese destes compostos (SERRATOSA et al., 2008; MENCARELLI et al., 2010; BONGHI et al., 2012; MARQUEZ et al., 2012). Estudos demonstraram que o déficit de água modifica a expressão genética da biossíntese dos flavonoides, aumentando o teor de compostos como miricetina, quercetina e campferol nas uvas (BONGHI et al., 2012). Destaca-se ainda que a desidratação de uvas pode aumentar a expressão do gene relacionado com o metabolismo dos fenilpropanoides e aumentar significativamente o conteúdo de *trans*-resveratrol em vinhos obtidos de uvas desidratadas (MENCARELLI et al., 2010). Em relação às antocianinas, estudos

demonstram que o processo de desidratação pode diminuir a concentração de antocianinas monoméricas e aumentar o teor de polímeros copigmentados (FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2013).

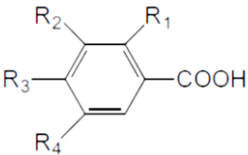
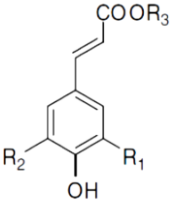
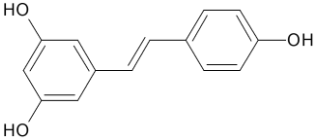
3.4.1 Compostos não-flavonoides

Os compostos não-flavonoides presentes em uvas e vinhos são os ácidos benzoicos, ácidos cinâmicos e, os estilbenos, cujas estruturas estão apresentadas na Tabela 1.2. Os ácidos fenólicos caracterizam-se por terem um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais grupamentos de hidroxila e/ou metoxila na molécula, conferindo propriedades antioxidantes para os vegetais (SOARES, 2002). Dentre os ácidos derivados do ácido benzoico presentes na uva e no vinho destacam-se ácido gálico *p*-hidroxibenzoico, vanílico, gentístico, siríngico, salicílico e protocateico. O ácido gálico é o principal ácido benzoico da uva e do vinho e também pode ser extraído da polpa da uva. Os derivados do ácido cinâmico presentes na uva e no vinho são *p*-cumárico, caftárico, cafeico, ferúlico e sináptico (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

Nos vinhos os ácidos fenólicos são incolores, podendo ficar amarelos devido aos processos de oxidação. Sensorialmente, estes compostos não apresentam sabor ou odor específico, mas podem dar origem aos fenóis voláteis se forem utilizados como substratos pelos microrganismos (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

O teor de compostos hidroxibenzoicos e ésteres de ácidos hidroxicinâmicos aumenta substancialmente durante o processo de desidratação das uvas devido ao efeito de evaporação da água e também, possivelmente, pela extração destes compostos das partes sólidas da uva para polpa. Por outro lado estes compostos podem ser degradados pelas reações de escurecimento enzimático que também ocorrem durante o período de desidratação (MARQUEZ et al., 2012).

Tabela 1.2 – Principais compostos não-flavonoides da uva e do vinho.

Estrutura Geral		Exemplos			
Ácidos hidroxibenzoico		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
	Gálico	H	OH	OH	OH
	<i>p</i> -hidroxibenzoico	H	H	OH	H
	Protocateico	H	OH	OH	H
	Vanílico	H	OCH ₃	OH	H
	Siríngico	H	OCH ₃	OH	OCH ₃
Salicílico	OH	H	H	H	
Ácidos hidroxicinâmicos		R ₁	R ₂	R ₃	
	<i>p</i> -cumárico	H	H	H	
	Cafeico	OH	H	H	
	Ferúlico	OCH ₃	H	H	
	Caftárico	OH	H	ac. tartárico	
Estilbenos					
	<i>trans</i> -resveratrol				

Fonte: Adaptação de Simões et al. (2000) e Jackson (2008).

O resveratrol é o principal estilbeno encontrado na uva, está presente principalmente nas sementes e casca. A estrutura do resveratrol contém dois anéis benzênicos unidos por uma cadeia etilénica, podendo apresentar configuração *cis* ou *trans*, sendo a forma *trans* a mais encontrada em uvas e vinhos (Tabela 1.2). A síntese do resveratrol é uma resposta de defesa da planta em relação às condições de estresse, como infecções por fungos ou exposição ultravioleta. A concentração de resveratrol nos vinhos é influenciada por fatores como, variedade da uva, região de produção, clima, manejo do vinhedo e técnicas

enológicas. Vinhos tintos apresentam teores superiores de resveratrol em comparação com vinhos rosés e brancos, devido principalmente ao período prolongado de maceração utilizado na elaboração dos vinhos tintos (FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012).

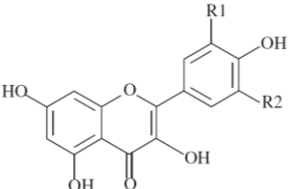
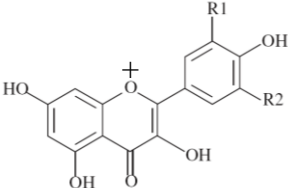
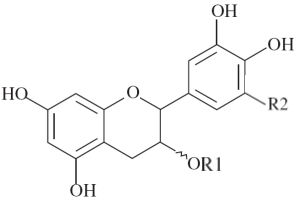
De acordo com estudo realizado por Mencarelli et al. (2010) a concentração de estilbenos (*trans*-resveratrol e *trans*-piceid) aumenta significativamente com o processo de desidratação, porém o percentual desidratado e a temperatura utilizada pelo processo influenciam nessa concentração. Mencarelli et al. (2010) demonstraram que as amostras de uvas desidratadas à 20 °C apresentaram maior teor de *trans*-resveratrol e *trans*-piceid que amostras que desidrataram à 10 e 30 °C.

3.4.2 Compostos flavonoides

Os flavonoides são compostos largamente distribuídos no reino vegetal, encontram-se presentes em frutas, folhas, sementes e em outras partes da planta na forma de glicosídeos ou agliconas. São compostos de baixo peso molecular, consistindo em 15 átomos de carbono, organizados na configuração C6–C3–C6 (ANGELO; JORGE, 2007). A estrutura base dos flavonoides consiste em dois anéis aromáticos, conectados por uma ponte de três átomos de carbono, resulta de rotas biossintéticas separadas: a do ácido chiquímico e a do acetato, via ácido malônico. A primeira origina fenilalanina, o precursor do ácido cinâmico, responsável por um dos anéis aromáticos e a ponte de três carbonos. A segunda resulta no outro anel da estrutura básica dos flavonoides. As variações nas configurações de substituição do anel heterocíclico resultam na maioria das subclasses dos flavonoides: flavonas, flavanonas, isoflavonas, flavonóis, flavanóis e antocianinas (SIMÕES et al., 2000). As estruturas dos principais compostos flavonoides presentes em uvas e vinhos estão apresentados na Tabela 1.3.

Os principais flavonoides presentes em vinhos tintos são: antocianinas, flavanóis e flavonóis, diferenciados pelo grau de instauração e oxidação, sendo estes responsáveis pelas características de cor e estrutura dos vinhos (JACKSON, 2008).

Tabela 1.3 – Principais compostos flavonoides da uva e do vinho.

Estrutura Geral	Exemplos	
Flavonoides		
Flavonóis	R ₁	R ₂
	Quercetina Miricetina Campferol	OH H OH OH H H
Antocianinas	R ₁	R ₂
	Malvidina Delfinidina Peonidina Cianidina Petunidina	OCH ₃ OCH ₃ OH OH OCH ₃ H OH H OH OCH ₃
Flavanóis	R ₁	R ₂
	Catequina Epicatequina	OH H H OH

Fonte: Adaptação de Jackson (2008) e Simões et al. (2000).

Flavonóis

Os flavonóis são oriundos da biossíntese dos flavonoides, e apresentam moléculas características com a presença de uma insaturação no anel heterocíclico e um grupamento hidroxila na posição três (Tabela 1.3). São compostos predominantemente sintetizados nas cascas das uvas e através do processo de maceração passam para os vinhos. Os principais flavonóis da uva e do vinho são a quercetina, campferol e miricetina. Os flavonóis estão em baixas concentrações nos vinhos

variando de 1-10% dos compostos fenólicos totais, porém têm papel importante na evolução da cor dos vinhos tintos através dos processos de copigmentação com as antocianinas (JACKSON, 2008).

Os flavonóis da uva são encontrados principalmente na sua forma glicosilada, sendo que a quercetina-3glicosídeo encontra-se em maior concentração que os demais. Os flavonóis são pigmentos amarelos ou incolores e sua síntese é influenciada pela exposição à luz (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). Estudos demonstraram que o processo de desidratação aumenta o teor de flavonóis da uva, devido a evaporação da água da baga, mas principalmente pelo processo de extração destes compostos da casca da uva para o mosto (MARQUEZ et al., 2012).

Antocianinas

As antocianinas são responsáveis pelo pigmento das uvas tintas. São encontradas essencialmente na casca da uva, e dependendo da variedade também na polpa, além de estarem presente nas folhas. A molécula das antocianinas é constituída de dois anéis benzenicos unidos por um heterociclo oxigenado, insaturado e com carga positiva, o íon *flavílium* (Tabela 1.3) (RIBÉRAU-GAYON et al., 2006b).

Estruturalmente são glicosídeos de polihidroxi ou polimetoxi dos sais de *flavílium* (2-fenil-benzopirilo). Elas diferenciam-se pelo número de grupos hidroxí e o grau de metilação destes grupos presentes no anel lateral, o número e a natureza dos açúcares ligados à molécula, e o número e natureza das cadeias alifáticas ou aromáticas esterificadas com os açúcares. Nas uvas as antocianinas se distinguem em seis moléculas fundamentais de acordo com a estrutura do anel lateral (Tabela 1.3). Entre as seis antocianinas, a malvidina é a molécula em maior concentração nas uvas e vinhos (RIBÉRAU-GAYON et al., 2006b).

Na forma glicosilada (antocianina) essas moléculas são mais estáveis do que na forma aglicona (antocianidina). Em sua forma glicosilada, ocorrem exclusivamente como 3-glicosídios nas variedades de *Vitis vinifera*, e como 3,5-diglicosídios em espécies americanas (*V. riparia*, *V. rupestris*, entre outras) e em variedades híbridas (HEREDIA et al., 1998; GIUSTI; SAONA-RODRIGUEZ; WROLSTAD, 1999).

O teor de antocianinas varia com a idade do vinho e com a natureza da variedade da qual deriva. A maior parte destes compostos se condensa com os taninos do vinho para formar outra classe de moléculas de cor mais estável, denominadas de proantocianidinas (RIBÉRAU-GAYON et al., 2006b). As antocianinas também apresentam efeitos benéficos à saúde, devido suas propriedades antioxidantes (RIVERO-

PÉREZ; MUÑIZ; GONZÁLEZ-SANJOS, 2007), anticarcinogênica (KONG et al., 2003), inibição da oxidação lipoproteica (GRIS et al., 2011a) e da agregação plaquetária (GHISELLI et al., 1998) e proteção contra doenças cardiovasculares (FALCHI et al., 2006).

Flavanóis

Os flavanóis presentes nas uvas são representados principalmente pelos flavan-3-ols e proantocianidinas. Os flavan 3-ols encontrados na uva e no vinho estão na forma livre e são representados por (+)catequina, (-)epicatequina, (-)epigallocatequina e (-)epicatequina galato (Tabela 1.3), sendo a catequina o composto mais abundante. Estes compostos estão presentes nas cascas e sementes das uvas e, são extraídos durante o processo de vinificação e envelhecimento do vinho, sofrendo transformações estruturais através de reações de oxidação e condensação que influenciam na adstringência e cor dos vinhos (MATEUS et al., 2003).

As proantocianidinas, também denominadas de taninos condensados, são derivados estruturais dos flavan-3-ols e, dependendo do número de vezes que essa unidade se repete, elas podem ser classificadas como dímeros, trímeros, oligômeros ou polímeros de proantocianidinas (GRIS et al., 2011a). Nos vinhos tintos a procianidina majoritária é o dímero formado pela ligação de epicatequina-(4 β -8)-catequina também conhecida como procianidina B1 (CIMINO et al., 2007). As proantocianidinas apresentam propriedades quelantes de metais, e capacidade de complexação com macromoléculas refletindo na clarificação e estabilização dos vinhos (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b). Além disso, apresentam importantes propriedades farmacológicas como atividade antioxidante, anti-inflamatória, anticarcinogênica e inibição da oxidação lipoproteica. Sendo que a condensação destas moléculas influencia diretamente em sua biodisponibilidade e bioatividade (GRIS et al., 2011a).

O teor de flavanóis pode ser influenciado pelas técnicas de desidratação e, segundo Marquez et al. (2012) a concentração de catequina e epicatequina aumenta após o processo de desidratação. Resultado que pode ser devido à evaporação da água da baga e hidrólise de polifenóis de alto peso molecular em polifenóis de menor peso molecular. A temperatura e o percentual de desidratação podem influenciar na concentração dos compostos flavanóis durante o processo. Mencarelli et al. (2010) observaram maior concentração de catequina

em amostras desidratadas a 20 °C em relação a amostras desidratadas em 10 e 30 °C.

3.5 Minerais

Os minerais encontrados em uvas estão localizados principalmente nas cascas e sementes da uva e sua concentração deriva principalmente da absorção dos elementos do solo pelas videiras (JACKSON, 2008). Os principais macroelementos das uvas e vinhos são sódio, potássio, magnésio e cálcio encontrados em concentrações de 10,0 mg L⁻¹ até 1,0 g L⁻¹. Enquanto que os microelementos mais encontrados são alumínio, manganês, ferro, cobre, zinco e rubídio, em concentrações entre 0,1 e 10,0 mg L⁻¹ (CATARINO; CURVELO-GARCIA; DE SOUSA, 2008).

A composição elementar dos vinhos é influenciada por diversos fatores ambientais como clima, condições meteorológicas e o solo, além de fatores como variedade de uva, porta-enxerto, processos e equipamentos utilizados para vinificação e locais de armazenamento de uvas, mostos e vinhos (CASTIÑEIRA et al., 2004). Outros fatores como aplicação de adubos e produtos fitossanitários nos vinhedos bem como a utilização de produtos enológicos, e as práticas de vinificação também interferem na composição mineral final dos vinhos (CASTIÑEIRA et al., 2004; JACKON, 2008).

A concentração de íons inorgânicos nos vinhos é de grande interesse devido a influência nos processos de vinificação e os efeitos toxicológicos. No entanto, o principal interesse no teor de minerais dos vinhos deve-se a possibilidade de caracterizá-los por sua origem geográfica, tendo em conta que o teor metálico dos vinhos deriva principalmente da composição do solo (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b; JACKON, 2008). Elementos minerais vêm sendo amplamente utilizados para caracterizar vinhos tranquilos e fortificados de diferentes regiões no Brasil (BURIN et al., 2010; DOS SANTOS et al., 2010; ARCARI et al., 2013) e em outros países (CASTIÑEIRA et al., 2004; ÁLVAREZ et al., 2007; GALGANO et al., 2008).

Nos últimos anos estudos tem investigado as modificações da concentração de minerais de mostos, sucos e vinhos frente à diferentes processos tecnológicos, como o efeito da adição de bentonite em diferente etapas da vinificação em vinhos brancos (CASTIÑEIRA et al., 2004) e adição de sementes de uva na produção de suco de uva (TOALDO et al., 2013). Entretanto há poucos relatos sobre a

modificação da composição mineral em vinhos elaborados a partir de uvas desidratadas e se o percentual de desidratação afeta a composição elementar. De acordo com Ribéreau-Gayon et al. (2006b) vinhos elaborados a partir de uvas desidratadas por podridão nobre apresentam alta concentração de potássio.

As práticas de vinificação exercem função importante no teor final de minerais nos vinhos. Vinificações com longos processos de maceração contribuem para extração de minerais das partes sólidas da uva e, a utilização de produtos enológicos que contenham determinados minerais em sua composição favorecem o aumento do teor de elementos minerais nos vinhos. Entretanto os processos de estabilização do vinho, como a estabilização tartárica, influenciam na redução do teor de minerais, devido à precipitação na forma de sais (COETZEE et al., 2005; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b; ÁLVAREZ et al., 2007; GALGANO et al., 2008).

A concentração de minerais nos mostos e vinhos interfere na estabilidade desses produtos, principalmente durante os processos de fermentação. Os cátions inorgânicos, como potássio, cálcio, ferro e cobre são os principais responsáveis pela causa de turbidez e turvação dos vinhos, resultado da casse férica ou cúprica e dos sais de potássio (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

Apesar do vinho contribuir para o suprimento de minerais essenciais ao organismo humano, como cálcio, ferro, cobalto, potássio e zinco, alguns elementos presentes nos vinhos como arsênio, cádmio e chumbo causam efeitos toxicológicos ao organismo. Por isso países como Itália e Alemanha já estabeleceram limites máximos para esses minerais (CASTIÑEIRA et al., 2004; GALGANO et al., 2008). No MERCOSUL as regras do Regulamento Vitícola, estabelecem limites máximos para minerais como cobre ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), cálcio ($300,0 \text{ mg L}^{-1}$ óxido de cálcio), zinco ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$), chumbo ($0,3 \text{ mg L}^{-1}$), cádmio ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$), arsênico ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$) e boro ($80,0 \text{ mg L}^{-1}$ ácido bórico) (MERCOSUL, 1996).

4. Atividade antioxidante

O metabolismo celular gera espécies de oxigênio reativo (radicais livres), tais como superóxido (O_2^-), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radicais hidroxilo (HO). O acúmulo anormal de espécies reativas de oxigênio no organismo origina o estresse oxidativo das células, processo associado com o envelhecimento, doenças cardiovasculares, certos tipos

de câncer, hipertensão, inflamação, distúrbios neurológicos, diabetes e doença renal crônica. O efeito das espécies reativas de oxigênio pode ser evitado através de sistemas antioxidantes, os quais podem ser enzimáticos, não-enzimáticos e oriundos da dieta (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009; FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012).

A atividade antioxidante de um composto é a capacidade que este tem de inibir a degradação oxidativa e a peroxidação lipídica. Assim os antioxidantes auxiliam na proteção dos tecidos e órgãos contra os danos causados pelos radicais livres e assim retardam o progresso de diversas doenças crônicas (SAMARANAYAKA; LI-CHAN, 2011).

Os polifenóis são compostos que apresentam atividade antioxidante e estão presentes em diversos alimentos, tais como cereais, nozes, frutas e seus derivados, como vinho, cidra, cerveja, chá, entre outros (VANDERHAEGEN et al., 2006; BOAVENTURA et al., 2012; FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012; DO PRADO et al., 2013;). A atividade antioxidante dos compostos fenólicos é atribuída principalmente a sua capacidade de capturar radicais livres, e também ação quelante de metais, impedindo assim que a peroxidação lipídica e danos no DNA (ANASTASIADI et al., 2010).

A capacidade antioxidante dos compostos fenólicos está relacionada à sua estrutura química, a qual possui um grupo aromático ligado a hidroxila (grupo catecol) que reage rapidamente com oxidantes na forma de radical livre originando um radical muito estável. Os compostos com o grupo catecol são especialmente susceptíveis à oxidação, pois o radical fenoxil resultante pode ser estabilizado pelo ânion oxigênio adjacente (WATERHOUSE, 2002).

A contribuição de cada polifenol individual para a atividade antioxidante do vinho é diferente, dessa maneira a atividade antioxidante dos vinhos depende fundamentalmente de todo o seu perfil fenólico. Além disso, a composição fenólica do vinho pode ser influenciada qualitativamente e quantitativamente, por diferentes métodos de cultivo, variedade da uva, estágio de maturação, técnicas enológicas e pelo período de envelhecimento (RIVERO-PÉREZ; MUÑIZ; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, 2007). Entre os tipos de vinhos, o vinho tinto apresenta maior teor de compostos fenólicos, o que confere tintos uma atividade antioxidante maior em relação aos vinhos brancos e rosés. Pesquisas relacionadas com vinho e saúde mostram que o consumo regular e moderado de vinho tinto (1-2 copos por dia) aumenta a capacidade antioxidante total do plasma, lipoproteínas HDL, atividade fibrinolítica e antitrombina. Além disso, reduz o dano oxidativo e agregação de

plaquetas, bem como redução de riscos cardiovasculares (GRIS et al., 2011; FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012).

A atividade antioxidante pode ser medida por diferentes métodos *in vitro* e *in vivo*. Os métodos *in vitro* são largamente utilizados e monitoram a capacidade antioxidante da amostra frente a substâncias cromógenas de natureza radical, onde a perda de cor do radical é proporcional a atividade antioxidante da amostra. A atividade antioxidante *in vitro* é um resultado aproximado do que ocorre *in vivo*. Os métodos mais utilizados para avaliar a capacidade antioxidante *in vitro* incluem a capacidade de absorbância do radical oxigênio (ORAC), poder de redução do ferro (FRAP), poder em sequestrar radicais livres como de ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazol) 6-ácido sulfônico (ABTS), 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), e *N,N*-Dimetil-*p*-fenilendiamina dicloridrato (DMPD), capacidade de sequestrar radicais hidroxil (HRSA), capacidade de sequestrar radicais superóxido (SRSA) e inibição da peroxidação lipídica através da medida das substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS). Esses métodos diferem nos princípios dos testes e nas condições experimentais. Como se trata de várias reações e mecanismos, um único teste não reflete toda a capacidade antioxidante de um sistema. Dessa forma, para determinar um perfil completo da atividade antioxidante, diversos testes são necessários (RIVERO-PÉREZ; MUÑIZ; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, 2007).

CAPÍTULO 2

Efeito do processo de desidratação no conteúdo mineral, compostos fenólicos e atividade antioxidante de uvas Cabernet Sauvignon e Merlot

Artigo Publicado:

PANCERI, C.P.; GOMES, T.M.; DE GOES, J.S.; BORGES, D.L.G.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Effect of dehydration process on mineral content, phenolic compounds and antioxidant activity of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes. **Food Research International**, v.54, p.1343-1350, 2013.

DOI: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2013.10.016>>

Efeito do processo de desidratação no conteúdo mineral, compostos fenólicos e atividade antioxidante de uvas Cabernet Sauvignon e Merlot

Resumo

As modificações na composição fenólica, mineral e na atividade antioxidante de uvas Cabernet Sauvignon e Merlot desidratadas em condições controladas (7° C e 35% de humidade relativa) foram estudadas. As uvas foram analisadas no momento da colheita e a cada 7 dias até desidratarem 30 e 40% de seu peso inicial. Diferenças significativas foram observadas entre a composição química das uvas controle e das uvas desidratadas. O processo de desidratação aumentou o conteúdo de sólidos solúveis totais, acidez total, ácidos orgânicos, intensidade de cor, compostos fenólicos individuais, elementos minerais e atividade antioxidante. A análise de componentes principais separou os tratamentos pelo percentual de desidratação, evidenciando que as modificações ocorridas na composição da uva estão relacionadas com o percentual de desidratação e influenciam na característica final dos mostos.

Palavras-chave: Uva. Desidratação. Compostos fenólicos. Minerais. Atividade antioxidante.

Effect of dehydration process on mineral content, phenolic compounds and antioxidant activity of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes

Abstract

Cabernet Sauvignon and Merlot grapes were dehydrated under controlled conditions (7 °C and 35% relative humidity) and the effect of this process on the mineral composition, phenolic profile and antioxidant capacity was investigated. The grapes were analysed at the moment of harvest and then every 7 days until reaching 30% and 40% weight loss. A significant difference was observed between the chemical compositions of the control and dehydrated grapes. The dehydration process increased the soluble solids content, total acidity, total polyphenols, total monomeric anthocyanin content, colour intensity, individual phenolic compounds, antioxidant activity and elemental

composition. Principal components analysis demonstrated the separation of the samples according to the different dehydration percentages, indicating that changes which occurred in the composition of the grapes are correlated with the percentage of water loss, which influences the final characteristics of the musts.

Keywords: Phenolic compounds. Grape, Minerals. Dehydration process. Antioxidant activity.

1. Introduction

Brazilian viticulture is based mainly on the cultivation of American and hybrid grape cultivars for the production of table wines, grape juice and other derivatives such as grappa, vinegar and jams (PROTAS, 2011). The production of *Vitis vinifera* varieties in Brazil is concentrated in the south of the country, a region where over-ripening techniques have been used to improve the quality of grapes.

The dehydration of grapes for winemaking is carried out in various wine-making regions in order to concentrate the soluble solids and produce wines rich in sugars, phenolic compounds and flavour (MORENO et al., 2008). Dehydration can be accomplished by various techniques, such as exposure to sunlight after harvesting (Pedro Ximenez, Passito), dehydration in closed chambers with warm or cool air (Amarone, Vin Santo, Recioto), or leaving the grapes to dehydrate in the vineyard, under freezing conditions (Ice wine, Eiswein) (BARBANTI; MORA; FERRARINI; TORNIELLI; CIPRIANI, 2008; BELLINCONTRO; DE SANTIS; BOTONDI; VILLA; MENCARELLI, 2004; LÓPEZ DE LERMA; MORENO; PEINADO, 2013; SETKOVA; RISTICEVIC; PAWLISZYN, 2007). Dehydration carried out in the natural environment is strongly dependent on the climatic features of a particular year and serious problems may affect the grapes, for instance, the growth of fungi which produces toxins, such as ochratoxin A (SERRATOSA; LOPEZ-TOLEDANO; MERIDA; MEDINA, 2008). To improve the quality of grapes, traditional drying techniques should be replaced by industrial dryers which are far more rapid, providing uniformity and hygienic grape drying process conditions (DOYMAZ, 2006).

Grapes and wine are comprised of numerous compounds, most notably sugars, alcohols, organic acids, polyphenols and minerals. The phenolic compounds play a very important role in the composition of

grapes and wines, owing to their contribution to the sensory properties of wine, mainly colour, astringency and bitterness (PUÉRTOLAS; SALDAÑA; CONDÓN; ÁLVAREZ; RASO, 2010). Grape and wine polyphenols are mainly flavonoids, stilbenes and phenolic acids, all of which are well known for their involvement in the reactions of polymerisation, condensation and copigmentation, besides their strong biological action (PUÉRTOLAS et al., 2010). Phenolic compounds have been reported to be capable of reducing the risk of chronic diseases, eliminating free radicals that induce vascular relaxation, and they also exhibit anti-inflammatory, anti-cancer, antiviral and antibacterial properties (GRIS et al., 2011).

The concentrations of different minerals in grapes principally derive from their absorption by the vines from the soil, and thus they provide information regarding the wine origin and authenticity (GALGANO; FAVATI; CARUSO; SCARPA; PALMA, 2008; PANEQUE; ÁLVAREZ-SOTOMAYOR; CLAVIJO; GÓMEZ, 2010). However, factors such as climate, grape variety, use of fungicides in the vineyards and winemaking processes also influence the elemental composition of grapes and wines (CASTIÑEIRA; BRANDT; JAKUBOWSKI; ANDERSSON, 2004). Most studies on the mineral composition have focused on characterizing and classifying grapes and wine according to the production area (ARCARI; CHAVES; VANDERLINDE; ROSIER; BORDIGNON-LUIZ, 2013; BURIN et al., 2010).

Winemaking techniques play an important role in the extraction of minerals and polyphenols from grapes and consequently in the future stability of the wine properties (ARCARI et al., 2013; PUÉRTOLAS et al., 2010). Pre-fermentation processes, such as dehydration, alter the phenolic compounds content of grapes and wines. Studies on the metabolic levels have demonstrated that the dehydration process results in a high degree of expression of the genes involved in stress protection mechanisms, as well as genes involved in hexose metabolism and transport, cell wall composition, and secondary metabolism, particularly the phenolic and terpene pathways (ZAMBONI et al., 2008). Although the changes in the phenolic composition of grapes resulting from the dehydration process are extensively described in the literature, little is known about the influence of this process on the elemental composition of the grapes.

Changes in the chemical composition of the grapes during the dehydration process are influenced mainly by the temperature, relative humidity and airflow of the chamber-dryer. Temperature plays the most

important role because it affects the water evaporation rate and also the main metabolic pathway, and the reduction in the relative humidity associated with the air flow in the dehydration process accelerates the water loss. Low temperatures during the dehydration process causes slow withering and reduces the oxidation of volatile compounds (BARBANTI et al., 2008; BELLINCONTRO et al., 2004; CIRILLI et al., 2012; MENCARELLI et al., 2010).

The objective of this research was to study the effect of the dehydration process on the mineral composition, phenolic profile and antioxidant activity of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes. This paper reports the first detailed research study on the changes in the mineral composition of grapes dehydrated applying a controlled process. Knowledge of these transformations provides an improvement in winemaking techniques and may also provide an insight into the relationship between different dehydration percentages and the mineral composition, phenolic profile and antioxidant activity of the grapes.

2. Material and methods

2.1. Chemicals

All chromatographic solvents (HPLC grade) and 65% (v/v) concentrated nitric acid were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Standards of (+)catechin, gallic acid, ellagic acid, *p*-coumaric acid, myricetin, tyrosol, quercetin, (-)epicatechin, protocatechuic acid, caffeic acid, caftaric acid, kaempferol, *trans*-resveratrol, syringic acid, L(-)malic acid, L(+)tartaric acid, lactic acid, citric acid, succinic acid and a stock solution of 1000 mg L⁻¹ Rh, as well as the Folin–Ciocalteu reagent and the DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) and ABTS [2,2-azino-bis(3 ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)] radicals were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). Ferulic acid and vanillic acid were obtained from Fluka (Steinheim, Germany). The standard multielement solution ICP III was purchased from PerkinElmer (Norwalk, USA). Ultrapure water was generated using a Milli-Q Millipore system (Massachusetts, USA).

2.2. Samples

Cabernet Sauvignon and Merlot grapes from the Tangará region of Santa Catarina State (SC), Brazil were harvested in 2012 when the

soluble solids content (SSC) reached $19 \pm 1^\circ\text{Brix}$. The grapes (180 kg) of both varieties were harvested and placed to dehydrate, according to a patented process (BRPI0804728), in a commercial chamber (515 m^3) at a constant temperature of 7°C , relative humidity of 35% and volumetric airflow of $12 \text{ m}^3/\text{s}$. The patented dehydration process is based on the loss of water from the berry to the outside due to the low relative humidity of the air that circulates around the grape, generating a vapour pressure deficit.

To verify the changes in the chemical composition of the grapes during the dehydration process, samples were taken at harvest (control samples) and every seven days until the grapes reached the final drying percentages of 40% (w/w). To investigate the effect of the different dehydration percentages on the mineral composition, phenolic compounds and antioxidant activity grapes samples were collected at the time of harvest (control samples) and when the fixed dehydration percentages of 30% and 40% (w/w) were reached. These were identified as CST0, CST30 and CST40 for the Cabernet Sauvignon control and 30% and 40% dehydrated samples, respectively, and as MT0, MT30 and MT40 for the Merlot control and 30% and 40% dehydrated samples, respectively.

For the spectrophotometric analysis and to determine the classic oenological parameters, *in vitro* antioxidant activity, individual phenolic compounds content and elemental composition a must was obtained for each grape sample. For the preparation of the musts, 100 g of randomly selected berries were crushed manually for 7 min and then macerated for 24 h with agitation (100 rpm) in a dark room ($17 \pm 1^\circ\text{C}$). The must obtained was filtered through a Whatman n°1 filter paper. For all samples the must yield from 100 g was calculated and the results are expressed in g/100 g grape berries.

2.3. Drying analysis

For the drying curves, the moisture content was determined by gravimetry at 105°C . The water activity was determined at 25°C , using an AQUA-LAB Decagon hygrometer (Pulman, USA) for six berries cut into four parts, in triplicate, for the samples collected every seven days during the dehydration period.

Four semi-theoretical mathematical models were tested for the drying of the Cabernet Sauvignon and Merlot grapes: Handerson and Pabis ($\text{MR} = a \exp(-kt)$), Newton ($\text{MR} = \exp(-kt)$), Page ($\text{MR} = \exp(-kt^n)$) and Logarithmic ($\text{MR} = a \exp(-kt) + b$), where a , b = drying

constant; n = drying constant, positive integer; k = drying rate constant; t = the time of dehydration (days). In these models, the moisture ratio (MR) during the drying process was calculated by the equation: $MR = M/M_0$, where M is the moisture content at time t (kg moisture/kg dry matter) and M_0 is the initial moisture content (kg moisture/kg dry matter). The selection of the best model to describe the drying behaviour of the grapes was based on the highest coefficient of determination R^2 and lowest reduced chi-square χ^2 values (DOYMAZ, 2006).

2.4. Oenological parameters

The classic oenological parameters, soluble solids content (SSC; °Brix), titratable acidity (meq/L) and pH, were determined according to the methods described in OIV (2012). The results were obtained, in triplicate, for the samples collected every seven days during the dehydration process until a sample dehydration of 40% (w/w).

2.5. Spectrophotometric analysis

Samples were analysed to determine the total polyphenols (TP) (mg gallic acid/100 g of grape berries) using the Folin–Ciocalteu reagent according to Singleton and Rossi (1965). Colour intensity (CI) was determined in the grape musts through the sum of absorbance measurements at 420, 520 and 620nm (GLORIES, 1984). Total monomeric anthocyanin (TMA) content was determined according to the method described by Giusti and Wrolstad (2001) and expressed as mg malvidin-3-glucoside/100 g grape berries. Measurements were taken for the samples collected every seven days during the dehydration process, in triplicate, using a UV–vis spectrophotometer (Hitachi U 2010, CA, USA).

2.6. HPLC analysis

Chromatographic analysis was performed using a Shimadzu (Kyoto, Japan) liquid chromatograph, equipped with a vacuum degasser (DGU-14A), quaternary pump LC-10AT, UV–Vis detector ((DAD) SPD-M20A) and a manual injector (Rheodyne) with a 20 μ L loop, employing LCSolution software (CBM-20A). The column (4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m particle size— Shimadzu CLC-ODS(M), Kyoto, Japan) and guard column (4.6mm \times 12.5mm — Shimadzu G-ODS(4), Kyoto, Japan) were of the type C18 reversed-phase.

For the organic acids determination, the must was diluted and filtered through a modified 0.45 mm PTFE membrane filter with 13 mm of diameter (Millipore, USA) and injected into the system. HPLC separation of the organic acids was carried out according to the method described by Escobal, Iriondo, Laborra, Elejalde, and Gonzalez (1998) with modifications. The mobile phase was water acidified (0.1%) with phosphoric acid (A) and methanol (B). The elution gradient used was: 0–5% B in 10 min, 5–30% B in 10 min, 30–50% B in 10 min, 50–0% B in 5 min, and the last 5min was used to recondition the column. The flow rate was 1.0 mL/min, with detection at 212 nm.

For the individual polyphenol compounds the samples CST0, CST30, CST40, MT0, MT30 and MT40 were subjected to liquid–liquid extraction according to the method described by Malovaná, Montelongo, Pérez, and Rodríguez-Delgado (2001) and the phenolic compounds were determined according to the procedure detailed in Ferreira-Lima, Burin, and Bordignon-Luiz (2013). The mobile phase consisted of water:acetic acid (98:2 v/v) (A) and water:acetonitrile:acetic acid (58:40:2 v/v/v) (B). The elution gradient used was: 0–80% B for 55min, 80–100% B for 15 min and 100–0% B for 5 min. The flow rate was 0.9 mL/min. The detection was carried out at 280 nm for (+)catechin, (–)epicatechin and tyrosol, 320 nm for *p*-coumaric, caffeic, caftaric and ferulic acids, 306 nm for *trans*-resveratrol and 360 nm for myricetin, quercetin and kaempferol. The hydroxybenzoic acids were determined according to Burin, Arcari, Costa, and Bordignon-Luiz (2011), with detection at 280nm.

The identification of all compounds was carried out through comparison of their retention times and UV–Vis spectra with those obtained by injection of the standard solutions under the same conditions and the quantification were carried out by external standard method.

2.7. Antioxidant activity

The antioxidant activity of the grape must was determined by ABTS and DPPH methods. The ABTS method was performed as described by Re, Pellegrini, Proteggemnte, Pannala, Yang, and Rice-Evans (1999), and the DPPH method was carried out as described by Kim, Guo, and Packer (2002). Total antioxidant activity of the grape must was measured on a UV–vis spectrophotometer (Hitachi U 2010, CA, USA), in triplicate, and was expressed in μmol of Trolox equivalent

antioxidant capacity/100 g grape berries ($\mu\text{mol TEAC}/100\text{g}$ grape berries).

2.8. ICP-MS analysis

Elemental analysis was carried out using an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), PerkinElmer SCIEX, model ELAN 6000 (Thornhill, Canada) coupled to a cross-flow nebulizer and a Scott spray chamber. Argon (99.996%) (White Martins, Brazil) was used as the plasma and aerosol carrier gas. The operational parameters were: auto-lensmode on, main gas flow rate of 1.5 L min^{-1} , nebulizer 1.0 L min^{-1} , peak-hopping measurement mode, detector voltage of 1250 V (pulse) and -2287 V (analogic), dwell time of 50 ms, deadtime of 55 ns, 50 sweeps per reading, 1 reading per replicate and 3 replicates. Platinum sampler and skimmer cones, and an alumina injector of 1.5mm i.d. were used.

The elemental analysis of grape juices was conducted according to Millour et al. (2011). The samples CST0, CST30, CST40, MT0, MT30, were pretreated by microwave-assisted digestion using a MLS 1200 Mega station with closed PTFE vessels (Milestone, Italy). To correct non-spectral interferences, $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Rh was used as the internal standard. The method accuracy was assessed through the analysis of two certified reference materials SRM n° 1643e (trace elements in water) from NIST (Gaithersburg, EUA) and DOLT-4 (Dogfish liver) from NRC (Ottawa, Canada), as well as recovery tests carried out directly on the digested samples.

The chemical elements in all grape must samples were determined, in triplicate, monitoring the isotopes ^{39}K , ^{24}Mg , ^{43}Ca , ^{23}Na , ^{85}Rb , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{66}Zn , ^{63}Cu , ^{27}Al , ^{88}Sr , ^{138}Ba , ^{52}Cr , ^{60}Ni , ^{208}Pb and expressed in $\mu\text{g}/100 \text{ g}$ grape berries for each element.

2.9. Statistical analysis

Analysis of variance (ANOVA), the Tukey test ($p \leq 0.05$), non-linear regression analysis of mathematical drying models, correlation matrix and principal component analysis (PCA) were performed using the STATISTICA v. 6.0 (2001) (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA) programme. All analyses were carried out in triplicate and results expressed as mean values \pm standard deviation.

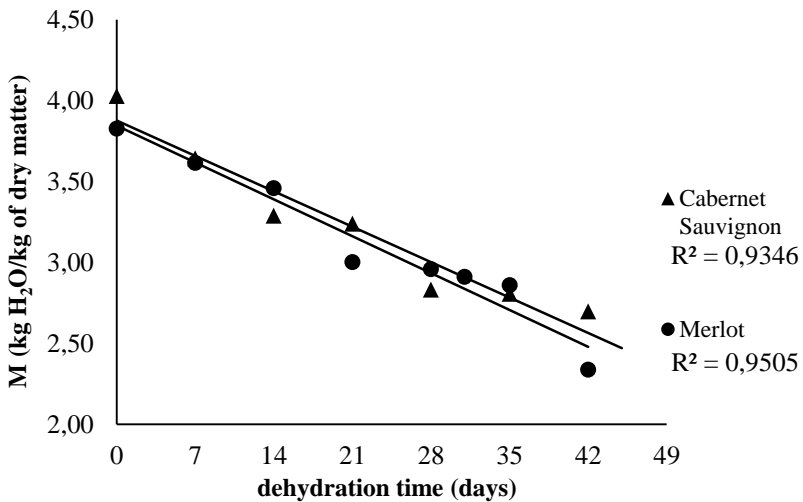
3. Results and discussion

3.1. Drying analysis

The time required for the grapes to dehydrate 40% (w/w) was differed according to the variety: Cabernet Sauvignon grapes took 42 days and Merlot required 45 days. The difference observed is due to the initial moisture content of the grapes of each variety and the moisture loss rate determined from the moisture ratio ($MR = M/M_0$), which was 0.66 for Cabernet Sauvignon and 0.60 for Merlot. The variations in the physical properties of the berries of the two grape varieties (intercellular spaces, epicarp thickness) and in the chemical composition (membrane lipid contents) can explain the need for a longer dehydration time for the Merlot compared with the Cabernet Sauvignon grapes. The texture of the grape berry is one of the physical parameters associated with the rate of dehydration and anthocyanin extractability, is evaluated based on parameters such as hardness and berry skin break force, and each grape variety has a texture characteristic (HERNÁNDEZ-HIERRO; QUIJADA-MORÍN; RIVAS-GONZALO; ESCRIBANO-BAILÓN, 2012; ROLLE; SIRET; RÍO SEGADE; MAURY; GERBI; JOURJON, 2012). As noted by Rolle, Caudana, Giacosa, Gerbi, and Río Segade (2011) the grape variety that has low berry skin break force values dehydrates quickly.

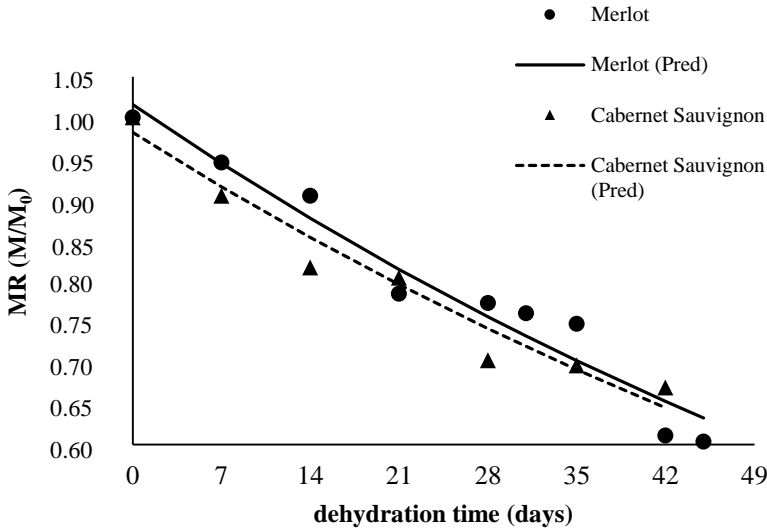
The time required to dehydrate the grapes by 40% in this study was shorter than the times observed in other studies on white and red grapes, confirming that a low relative humidity reduces the dehydration time required (BARBANTI et al., 2008; BELLINCONTRO et al., 2004; DE SANCTIS et al., 2012). The curves of the weight loss (kg water/kg dry weight) versus dehydration time decreased linearly (Fig. 1) with good determination coefficients of $R^2 = 0.9346$ for Cabernet Sauvignon variety and $R^2 = 0.9505$ for Merlot being obtained.

Fig. 1. Drying curves for Cabernet Sauvignon and Merlot grapes.



Based on the data for the moisture rate versus time for the dehydration of the Cabernet Sauvignon and Merlot grapes, four mathematical drying models were fitted and in all cases the R^2 values for the four models were greater than $R^2 = 0.90$, (data not shown) indicating a good fit of the models. The model that provided the highest R^2 value (0.95 for Cabernet Sauvignon and Merlot) and the lowest χ^2 value (0.001 for Cabernet Sauvignon and 0.0008 for Merlot) was the Henderson and Pabis model, suggesting that this model is most suitable for describing the kinetics of Cabernet Sauvignon and Merlot grape dehydration. To validate the selected model, a curve comparing the observed values for the moisture rate with those predicted by the Henderson and Pabis model was constructed (Fig. 2). The results predicted by the model and the values observed during the experiment were close, indicating that an acceptable fit was achieved on applying the Henderson and Pabis model to describe the dehydration of the grapes under the controlled conditions. This model has also been found to be appropriate to describe the dehydration process of other vegetal products (KOUA; FASSINOU; GBAHA; TOURE, 2009; PANCHARIYA; POPOVIC; SHARMA, 2002).

Fig. 2. Experimental data and values predicted by the Handerson and Pabis model for moisture ratio versus drying time for Cabernet Sauvignon and Merlot grapes.



3.2. Oenological parameters

During the dehydration process, a significant decrease in the water activity (A_w) and increase in the soluble solids content (SSC) were observed, as can be seen in Table 1. For the control Cabernet Sauvignon sample $A_w = 0.98$ and $SSC = 19.92$ °Brix and after 40% (w/w) dehydration the values for A_w and SSC were 0.96 and 24.92 °Brix, respectively, which indicate an increase of 25% in the SSC . In the case of the control Merlot grapes $A_w = 0.98$ and $SSC = 19.92$ °Brix, and after 40% (w/w) dehydration the values for A_w and SSC were 0.95 and 27.83 °Brix, respectively, which indicate an increase of 39.6% in the SSC . This increase in the SSC is in agreement with the findings of other studies on dehydration at low temperatures (MENCARELLI et al., 2010).

Table 1 Results for water activity (Aw), soluble solids content (SSC, °Brix), titratable acidity (meq/L), pH, organic acids (g/100g grape berries), total polyphenols content (TP, mg gallic acid/100g grape berries), total monomeric anthocyanin (TMA, mg malvidin-3-glucoside/100g grape berries) and colour intensity (CI/index) of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes during dehydration process.

Drying time (days)	Aw	SSC	Titratable Acidity	pH	Tartaric acid	Malic acid	TP	AMT	IC
Cabernet Sauvignon									
0	0.987 ^a ±0.01	19.92 ^a ±0.28	105.77 ^a ±2.73	3.26 ^b ±0.01	0.37 ^c ±0.01	0.31 ^a ±0.00	67.46 ^c ±1.81	21.81 ^c ±0.13	15.94 ^a ±0.01
7	0.981 ^b ±0.01	20.67 ^b ±0.28	112.00 ^a ±1.88	3.06 ^c ±0.01	0.23 ^a ±0.02	0.27 ^c ±0.00	93.31 ^a ±2.96	39.48 ^f ±0.12	25.25 ^g ±0.16
14	0.980 ^b ±0.01	22.00 ^c ±0.20	120.00 ^b ±1.63	3.29 ^{ab} ±0.02	0.24 ^a ±0.01	0.22 ^b ±0.01	101.48 ^b ±3.13	27.85 ^e ±0.06	23.50 ^f ±0.05
21	0.973 ^c ±0.02	22.83 ^d ±0.14	133.30 ^c ±3.39	3.26 ^b ±0.04	0.14 ^b ±0.01	0.30 ^a ±0.01	90.88 ^a ±1.63	27.08 ^a ±0.24	20.31 ^d ±0.05
28	0.972 ^c ±0.01	23.33 ^d ±0.28	134.60 ^c ±3.39	3.30 ^a ±0.04	0.26 ^a ±0.01	0.23 ^b ±0.03	81.14 ^d ±1.80	20.70 ^b ±0.15	17.53 ^c ±0.01
35	0.970 ^d ±0.01	24.92 ^e ±0.14	145.30 ^d ±3.39	3.20 ^d ±0.01	0.18 ^c ±0.01	0.29 ^{ad} ±0.01	92.07 ^a ±2.69	25.70 ^d ±0.01	16.34 ^b ±0.05
42	0.967 ^e ±0.01	24.92 ^e ±0.14	143.30 ^d ±3.39	3.30 ^a ±0.02	0.33 ^d ±0.02	0.27 ^{cd} ±0.00	94.67 ^{ab} ±3.22	27.24 ^a ±0.09	22.67 ^e ±0.32
Merlot									
0	0.984 ^a ±0.02	19.92 ^a ±0.14	91.10 ^a ±8.60	3.36 ^{ab} ±0.02	0.24 ^c ±0.04	0.15 ^c ±0.00	59.28 ^a ±1.48	12.22 ^b ±0.02	10.94 ^b ±0.05
7	0.978 ^b ±0.01	20.83 ^{ab} ±0.28	102.30 ^{ad} ±3.82	3.13 ^b ±0.12	0.10 ^d ±0.00	0.12 ^a ±0.00	101.05 ^c ±5.37	20.85 ^a ±0.15	27.54 ^f ±0.17
14	0.977 ^c ±0.01	21.75 ^b ±0.25	103.30 ^{ad} ±2.10	3.39 ^{ab} ±0.13	0.20 ^b ±0.01	0.15 ^c ±0.01	89.50 ^b ±1.71	23.63 ^g ±0.06	25.84 ^e ±0.01
21	0.972 ^d ±0.01	23.33 ^c ±0.28	104.60 ^{bd} ±1.63	3.39 ^a ±0.05	0.22 ^c ±0.05	0.13 ^b ±0.02	110.84 ^d ±1.49	27.61 ^h ±0.14	28.98 ^g ±0.39
28	0.971 ^e ±0.01	24.33 ^{cd} ±0.28	109.00 ^{bcd} ±3.82	3.46 ^a ±0.03	0.20 ^a ±0.01	0.14 ^b ±0.00	65.07 ^a ±2.74	18.64 ^e ±0.05	23.04 ^c ±0.09
31	0.969 ^f ±0.01	24.75 ^{de} ±0.25	107.00 ^{bcd} ±7.41	3.40 ^a ±0.04	0.22 ^{bc} ±0.01	0.15 ^d ±0.00	63.46 ^a ±2.57	14.15 ^c ±0.30	9.25 ^a ±0.05
35	0.963 ^g ±0.01	25.50 ^{ef} ±0.86	115.33 ^{bc} ±5.49	3.36 ^a ±0.04	0.21 ^b ±0.01	0.15 ^d ±0.00	85.00 ^b ±1.56	21.85 ^f ±0.09	24.76 ^d ±0.05
42	0.955 ^h ±0.02	26.00 ^f ±0.22	117.00 ^c ±4.76	3.40 ^a ±0.02	0.20 ^a ±0.00	0.13 ^e ±0.01	91.52 ^b ±1.71	20.65 ^a ±0.06	34.43 ⁱ ±0.04
45	0.955 ^h ±0.01	27.83 ^g ±0.28	117.70 ^c ±3.84	3.54 ^a ±0.08	0.23 ^c ±0.04	0.12 ^a ±0.00	119.62 ^e ±5.06	17.71 ^d ±0.08	31.44 ^h ±0.08

Results are expressed as means ± standard deviation ($n=3$). Different letters for the same analytical parameter represent significant differences according to the Tukey test ($p<0.05$) among samples of the same variety.

The water loss during the dehydration period modified the titratable acidity (meq/L), pH and organic acids (mg/100 g grape berries) of the Cabernet Sauvignon and Merlot grapes (Table 1). This increase in the titratable acidity was the result of the water removal from the berries, since the concentration of tartaric and malic acids did not increase, and lactic, citric and succinic acids were not detected in the samples. The pH values varied during the dehydration process, increasing significantly as a result of the decrease in the free acids. In slow dehydration processes the reduction in the amount of organic acids may be due to the anaerobic metabolism of the grapes causing the degradation of malic acid (BELLINCONTRO; DE SANTIS; MENCARELLI; NARDIN; VILLA, 2002; CHKAIBAN et al., 2007).

3.3. Phenolic compounds and antioxidant activity

The total phenolic (TP) content oscillated during the dehydration process (Table 1). The results show an initial increase in the TP content in the initial days of the process, followed by a decrease, with the content increasing again at the end of the process. The oscillations observed in the TP content during the dehydration process may be due to the effect of the concentration of the phenolic compounds as a result of water loss caused by the dehydration, as well as the reduction of these compounds by the oxidative enzymes or their participation in condensation and polymerization reactions (FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2013; MENCARELLI et al., 2010).

A relationship between total monomeric anthocyanins (TMA) and the red colour intensity (CI) of the samples was observed (Table 1). Both varieties showed oscillating values for the content of TMA and CI during the dehydration process, but at the end of the process a significant increase in TMA and CI was observed for the grapes that were dehydrated by 40%. The changes in the TMA content and CI are probably due to the diffusion of pigments from the skin to the grape pulp, and may also result from the polymerization of monomeric anthocyanins to their condensed forms during the process (MARQUEZ; SERRATOSA; LOPEZ-TOLEDANO; MERIDA, 2012; SERRATOSA et al., 2008). Furthermore, the copigmentation reactions between anthocyanins and other phenolic compounds result in an enhancement of the red colour intensity of the samples (FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2013).

Generally, the content of individual phenolic compounds increases with the dehydration process, mainly due to the concentration effect or the hydrolysis of polymerized phenolic compounds (MARQUEZ et al., 2012; SERRATOSA et al., 2008). In addition, the abiotic stress caused by the water loss can increase the content of some phenolic compounds through the induction of metabolic pathways, like stilbene synthase gene expression and phenylpropanoid metabolism (RIZZINI; BONGHI; TONUTTI, 2009; VERSARI; PARPINELLO; TORNIELLI; FERRARINI; GIULIVO, 2001; ZAMBONI et al., 2008) which generates precursors for many different categories of phenolic compounds.

Table 2 shows the values for the individual phenolic compounds in the Cabernet Sauvignon and Merlot grape samples CST0, CST30, CST40, MT0, MT30 and MT40. According to Table 2 the CST40 sample showed a significant increase in the content of gallic, protocatechuic, vanillic, syringic, caffeic and *p*-coumaric acids, (+)catechin, (-)epicatechin, quercetin, kaempferol, *trans*-resveratrol and tyrosol compared to the CST0 sample. On the other hand, the MT40 sample showed a significant increase in the content of caffeic acid, (+)catechin, (-)epicatechin, myricetin, *trans*-resveratrol and tyrosol compared to MT0 sample. In relation to the control samples, the increase in these individual phenolic compounds of CST40 and MT40 samples was not proportional to the weigh loss of the grapes. The results obtained for the CST30 and MT30 samples indicate that some phenolic compounds participate in oxidation reactions, mainly through the actions of enzymatic polyphenol oxidase and peroxidase pathways (MENCARELLI et al., 2010), and lower values are observed for some individual phenolic compounds. Furthermore, the possibility of the polymerization and co-pigmentation of phenolic compounds during the dehydration period and their subsequent degradation may explain the oscillations encountered (FIGUEIREDO-GONZÁLEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2013). As suggested by Serratosa et al. (2008) the dehydration process is a balance between synthesis and oxidation processes.

Table 2 Total content of individual phenolic compounds ($\mu\text{g}/100\text{g}$ grape berries) and antioxidant activity ($\mu\text{mol TEAC}/100\text{g}$ grape berries) for Cabernet Sauvignon and Merlot grapes with different percentages of dehydration.

	Cabernet Sauvignon			Merlot		
	CST0	CST30	CST40	MT0	MT30	MT40
<i>Hydroxybenzoic acids</i>						
Gallic	57.92 ^b ±0.68	34.20 ^a ±0.43	65.54 ^c ±0.78	103.84 ^b ±7.78	84.71 ^a ±6.87	75.18 ^a ±6.96
Protocatechuic	15.89 ^b ±0.54	12.75 ^a ±0.76	19.01 ^c ±0.58	58.16 ^a ±4.58	57.49 ^a ±0.15	33.98 ^b ±0.46
Vanillic	104.74 ^a ±0.67	105.99 ^a ±5.06	118.95 ^b ±2.85	213.89 ^c ±4.23	135.62 ^b ±2.19	112.66 ^a ±1.09
Syringic	119.11 ^a ±3.86	121.13 ^a ±2.72	133.58 ^b ±3.04	128.76 ^a ±0.15	123.91 ^a ±0.67	80.30 ^b ±3.42
Ellagic	515.98 ^c ±3.43	325.44 ^a ±2.45	437.89 ^b ±0.54	796.29 ^c ±2.90	716.66 ^b ±4.68	450.21 ^a ±8.67
<i>Hydroxycinnamic acids</i>						
Caffaric	nd*	nd	nd	nd	nd	nd
Caffeic	879.32 ^a ±8.27	981.25 ^b ±0.82	1224.91 ^c ±3.86	2495.69 ^b ±0.54	1337.13 ^a ±2.42	2534.76 ^c ±19.18
<i>p</i> -coumaric	372.81 ^b ±1.22	336.37 ^a ±2.68	390.21 ^c ±7.40	371.88 ^c ±10.26	270.73 ^b ±0.53	238.93 ^a ±1.06
Ferulic	206.22 ^a ±0.23	163.23 ^b ±3.55	191.64 ^a ±10.17	261.54 ^b ±12.92	206.16 ^a ±1.30	213.81 ^a ±12.13
<i>Flavanols</i>						
(+)-catechin	28.18 ^b ±1.11	34.46 ^a ±0.32	34.70 ^a ±1.47	29.71 ^a ±0.13	43.21 ^b ±3.51	50.79 ^c ±0.71
(-)-epicatechin	801.64 ^a ±4.41	768.47 ^a ±33.12	867.60 ^b ±5.78	439.70 ^b ±9.95	344.97 ^a ±0.90	547.38 ^c ±2.88
<i>Flavonols</i>						
Myricetin	320.93 ^c ±4.40	279.01 ^a ±7.25	295.18 ^b ±3.61	178.45 ^b ±02.08	121.09 ^a ±7.12	237.53 ^c ±1.01
Quercetin	119.71 ^b ±0.19	108.60 ^a ±0.49	124.86 ^c ±1.01	154.05 ^c ±0.61	123.01 ^b ±0.37	96.09 ^a ±0.08
Kaempferol	39.59 ^b ±0.29	36.98 ^a ±0.11	40.90 ^c ±0.57	53.36 ^c ±1.12	49.87 ^b ±0.33	32.18 ^a ±1.10
<i>Others</i>						
<i>trans</i> -resveratrol	346.97 ^a ±1.48	348.86 ^a ±0.09	351.66 ^b ±0.10	356.91 ^a ±0.76	361.37 ^b ±0.76	374.70 ^c ±2.45
Tyrosol	36.50 ^a ±0.80	123.85 ^b ±1.23	144.06 ^c ±1.13	54.46 ^a ±1.00	53.89 ^a ±1.15	66.82 ^b ±2.62
<i>Antioxidant activity</i>						
ABTS	195.03 ^a ±0.20	230.86 ^b ±0.11	248.89 ^c ±0.90	231.63 ^a ±0.78	228.11 ^b ±0.31	248.37 ^c ±0.17
DPPH	182.82 ^a ±0.29	194.76 ^b ±0.11	211.48 ^c ±0.83	166.64 ^a ±1.64	165.74 ^a ±0.36	214.29 ^b ±1.23

Results are expressed as means ± standard deviation (n=3). Different letters in the same line represent significant differences according to the Tukey test ($p \leq 0.05$) among samples of the same variety. *nd = not detected

Gallic acid is the principal compound of the hydroxybenzoic acids and is present in great quantities in grapes and wines. According to Table 2, the Cabernet Sauvignon variety showed an increase in the content of all hydroxybenzoic acids, whereas the Merlot variety shows a decrease in these compounds. The divergence in the content of hydroxybenzoic acids for two grape varieties has previously been observed in other studies (BONGHI et al., 2012; MARQUEZ et al., 2012). These results suggest that there is a genotype effect rather than a change in the metabolic pathways for hydroxybenzoic acids.

In this study, we observed that the hydroxycinnamic compounds in their free form (caffeic acid, *p*-coumaric acid, and ferulic acid) had values above 160 µg/100 g of grape berries, which is in contrast to the results reported by Marquez et al. (2012). This result suggests that dehydration, at 7 °C and low relative humidity, promotes the action of the enzyme cinnamyl esterase, similar to the maturation of wines in bottles, where the hydroxycinnamic acid esters are hydrolysed to the free forms of the corresponding acids (MONAGAS; GÓMEZ-CORDOVÉS; BARTOLOME, 2006).

This study shows that the concentration of flavanols, principally (+)catechin and (-)epicatechin, increases during the dehydration process. Both grape varieties had higher levels of flavanols in the CST40 and MT40 samples and (-)epicatechin had higher values than (+)catechin, a result also reported by Marquez et al. (2012) and Mencarelli et al. (2010) who studied grape dehydration. Based on these results and considering that dehydration does not affect the synthesis of flavanols (BELLINCONTRO et al., 2009; MORENO et al., 2008), the increase in catechin and epicatechin content can be attributed to the concentration effect caused by water loss.

During dehydration the flavonol compounds can be concentrated or synthesised by specific gene expression (BONGHI et al., 2012). Our results showed a significant increase in the content of quercetin and kaempferol for the Cabernet Sauvignon grapes and myricetin for the Merlot grapes during the dehydration process. An increase in the content of flavonol compounds, principally quercetin, has previously been observed in other studies (BONGHI et al., 2012; MENCARELLI et al., 2010). These results confirm that an increase in the flavonol contents is one of the main metabolic events characterizing grape berries undergoing postharvest dehydration (BONGHI et al., 2012).

Table 2 shows that during the dehydration process an increase in the content of *trans*-resveratrol in the samples was observed. The highest levels of *trans*-resveratrol were observed in the CST40 and

MT40 samples, confirming that the *trans*-resveratrol concentration increases proportionally with the intensity of dehydration (BONGHI et al., 2012). As observed by other authors, biotic and abiotic stress stimuli, caused by water loss during dehydration, induce stilbene synthase production (MENCARELLI et al., 2010; VERSARI et al., 2001). Along with the *trans*-resveratrol contents, high values were observed for tyrosol in the CST40 and MT40 samples.

The antioxidant activity results determined by ABTS and DPPH methods (Table 2) showed that the 40% dehydrated samples presented higher antioxidant activity than the control and 30% dehydrated samples, a result also observed by Moreno, Peinado, and Peinado (2007). The increase in the antioxidant activity of the dehydrated grapes is related to an increase in the concentration of some individual phenolic compounds and the final content of TP. Analysis of the correlation between phenolic compounds of both sample varieties and antioxidant activity showed positive correlations with total polyphenols, flavanols, flavonols and stilbene compounds. The phenolic compounds that presented the strongest correlation with antioxidant activity, determined by ABTS and DPPH methods, respectively, were total polyphenols ($R = 0.74$ and 0.92), (+)catechin ($R = 0.65$ and 0.32), (-)epicatechin ($R = 0.46$ and 0.61) and *trans*-resveratrol ($R=0.53$ and 0.22).

3.4. Mineral composition

Fifteen mineral elements were identified and quantified in the control and dried grape samples as seen in Table 3. The mineral content of the samples varied according to the grape variety and was also influenced by the dehydration percentage. Potassium is the element present in highest concentrations for both varieties (119.49–135.59 mg/100 g grape berries) and the dehydrated grape samples had higher levels of this element in relation to the control samples. Potassium is the predominant inorganic cation in the grape musts and wines, and the highest concentration has been observed in wines made from botrytized grapes (RIBÉREAU-GAYON; GLORIES; MAUJEAN; DUBOURDIEU, 2006).

Table 3 Elemental composition ($\mu\text{g}/100\text{g}$ grape berries) of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes with different percentages of dehydration.

	Cabernet Sauvignon			Merlot		
	CST0	CST30	CST40	MT0	MT30	MT40
<i>Macroelements</i>						
³⁹ K	125265.27 ^a ±1112.00	137482.04 ^c ±1232.05	133966.10 ^b ±351.80	119492.74 ^a ±806.74	135590.21 ^b ±744.99	132979.81 ^b ±1546.34
²⁴ Mg	3896.98 ^b ±22.53	4711.93 ^a ±38.50	4712.79 ^a ±31.68	5079.02 ^b ±48.05	5600.70 ^c ±8.93	4952.36 ^a ±61.18
⁴³ Ca	3287.1 4 ^a ±56.65	3440.79 ^b ±40.92	4168.11 ^c ±11.79	4936.90 ^a ±33.87	3974.09 ^b ±12.44	4990.87 ^a ±82.86
²³ Na	128.52 ^a ±0.01	1939.03 ^c ±21.94	1873.10 ^b ±9.10	205.12 ^a ±1.77	2311.33 ^b ±12.05	3413.21 ^c ±37.66
<i>Microelements</i>						
⁸⁵ Rb	173.53 ^a ±1.01	210.24 ^c ±0.61	206.51 ^b ±0.31	124.20 ^b ±0.86	278.53 ^c ±1.21	84.59 ^a ±1.28
⁵⁵ Mn	76.41 ^a ±0.26	81.65 ^b ±0.44	83.49 ^c ±0.12	112.52 ^a ±0.87	189.45 ^c ±0.46	119.15 ^b ±1.53
⁵⁷ Fe	83.35 ^a ±4.30	113.51 ^b ±3.68	131.76 ^c ±1.58	196.32 ^a ±1.83	205.91 ^b ±2.33	362.56 ^c ±2.68
⁶⁶ Zn	42.47 ^b ±0.17	29.15 ^a ±0.13	45.07 ^c ±0.36	52.24 ^b ±0.74	36.65 ^a ±0.09	96.71 ^c ±0.98
<i>Metas</i>						
⁶³ Cu	79.87 ^a ±0.05	110.15 ^c ±0.20	108.54 ^b ±0.01	31.56 ^a ±0.04	38.34 ^b ±0.14	51.05 ^c ±0.46
²⁷ Al	30.16 ^a ±2.29	43.33 ^b ±0.41	57.84 ^c ±0.98	97.61 ^a ±0.75	130.89 ^b ±1.23	285.01 ^c ±2.41
⁸⁸ Sr	8.73 ^a ±0.09	9.24 ^b ±0.10	10.78 ^c ±0.07	7.03 ^b ±0.05	9.79 ^c ±0.02	6.45 ^a ±0.02
¹³⁸ Ba	8.25 ^c ±0.01	6.32 ^a ±0.05	7.69 ^b ±0.02	4.77 ^a ±0.02	5.58 ^b ±0.01	6.02 ^c ±0.09
⁵² Cr	4.98 ^c ±0.00	2.11 ^a ±0.17	2.53 ^b ±0.10	3.26 ^b ±0.08	2.51 ^a ±0.03	2.39 ^a ±0.04
⁶⁰ Ni	0.40 ^a ±0.01	0.53 ^b ±0.00	0.55 ^b ±0.01	0.69 ^a ±0.00	0.66 ^a ±0.02	0.92 ^b ±0.07
²⁰⁸ Pb	0.07 ^a ±0.00	0.58 ^b ±0.00	0.61 ^c ±0.01	0.11 ^a ±0.00	0.10 ^a ±0.00	1.15 ^b ±0.01

Results are expressed as means \pm standard deviation (n=3). Different letters in the same line represent significant differences according to the Tukey test ($p \leq 0.05$) among samples of the same variety.

Calcium, magnesium and sodium are macroelements commonly extracted from soil and they are involved in technological processes, influencing the turbidity and precipitation of salts (DOS SANTOS et al., 2010; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006). The contents of Mg, Ca and Na increased during the dehydration process and for 30 and 40% dehydration, the highest increase in relation to the grape control samples was observed.

The microelements are important constituents of wines due to the involvement of these elements in oxidation processes, as well as colour changes and the stability of the wine. They are also essential elements for living beings (CATARINO; CURVELO-GARCIA; BRUNO DE SOUSA, 2008). The results for the Rb, Mn, Fe and Zn contents demonstrated that the dehydration generates an increase in the final content of these microelements. For both grape varieties the Rb content was highest in the samples with 30% dehydration, whereas for Fe and Mn the highest levels were observed after 40% dehydration. The increase in Zn and Rb in the dehydrated samples is associated with the diffusion of these elements from the grape skin to the pulp (ARCARI et al., 2013; GALGANO et al., 2008).

The presence of the elements Pb, Cu, Al, Ni, Cr, Sr and Ba in grape musts is mainly due to agricultural practises applied in the vineyards, such as the use of copper fungicides and phytosanitary products, and these elements are considered contaminants of musts, juices and wines (CATARINO et al., 2008; TOALDO et al., 2013). As observed in Table 3, the contents of most of these contaminant metals was higher in the dehydrated samples, the highest concentrations being observed for copper (110.15 $\mu\text{g}/100$ g grape berries) in the CST30 sample and aluminium (285.01 $\mu\text{g}/100$ g grape berries) in the MT40 sample.

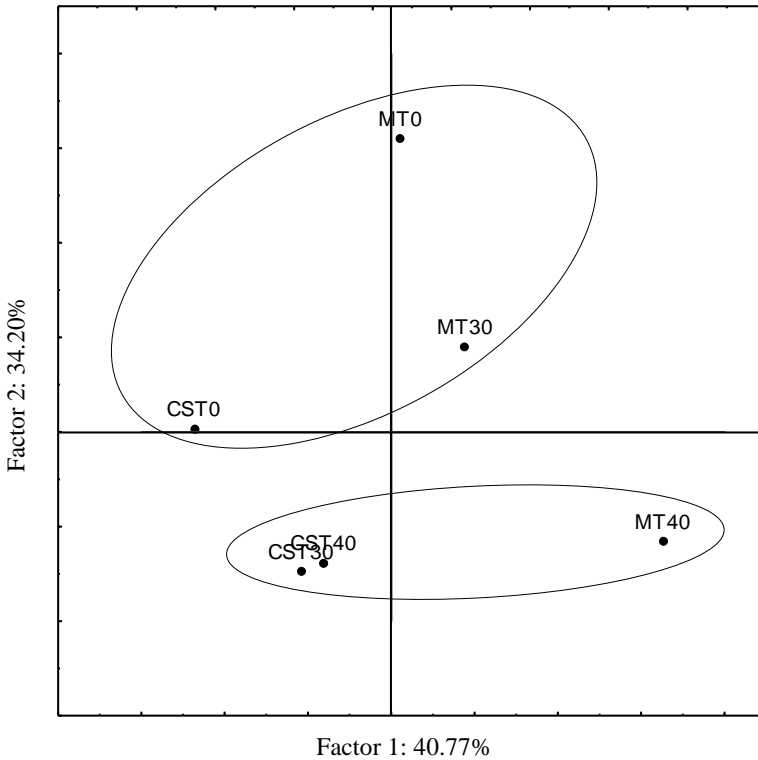
The concentrations of Sr, Ni and Pb significantly increased during the dehydration process, and the 40% dehydrated grape samples presented the highest contents. This result indicates that the increase in the Pb and Ni contents is due to the concentration effect caused by the water loss, since the must does not come into contact with steel or equipment containing these elements. Strontium is an element widely used for determining the place of origin of certain wines and studies have shown that its concentration is higher in fortified wines than in table wines from the Douro region (ALMEIDA; VASCONCELOS, 2003). The chromium content decreased with the grape dehydration for both varieties.

3.5. Principal components analysis

In order to obtain more information on the influence of the dehydration percentage on the chemical composition of the Cabernet Sauvignon and Merlot grapes a statistical multivariate analysis of the data was carried out. The separation of the samples was obtained using principal component analysis (PCA) (Fig. 3), which was performed with the data on all mineral elements, all individual phenolic compounds, antioxidant activity (ABTS and DPPH methods), TP, TMA, CI, Aw and SSC. Factor analysis showed that the variables with the highest contribution to the separation of the samples in relation to the second component, with marked factorial loading >0.70 (data not shown), were the hydroxybenzoic acids (gallic, protocatechuic, vanillic and ellagic), the ferulic acid, quercetin and kaempferol. For the first principal component, the variables with the greatest contribution were caffeic acid, catechin, *trans*-resveratrol, TP, CI, SSC, sodium, calcium, iron, zinc, aluminium and nickel.

Scatter plots of the scores were obtained only in the case of the first two principal components, and the samples were separated by two functions (Factor 1 \times Factor 2), which explain 74.97% of the total data variability. Note that the samples were separated according to the percentage of dehydration, considering Factor 2 which explains 34.20% of the data variability, verifying that the dehydration percentage influences the mineral composition, phenolic profile and antioxidant activity of the grapes. The grape varieties were separated by Factor 1, which explains 40.77% of the data variability.

Fig. 3. Principal component analysis of the results for Aw, SSC, IC, TP, TMA, antioxidant activity (ABTS and DPPH methods), all individual phenolic compounds and all minerals for the CST0, CST30, CST40, MT0, MT30 and MT40 samples.



4. Conclusions

The dehydration process causes significant changes in the composition of grapes of the Cabernet Sauvignon and Merlot varieties, principally in the soluble solids content, mineral compounds, phenolic profile and antioxidant activity. The mathematical model that best described the dehydration process of the grapes was the Henderson and Pabis model. The reduction in the water activity is related to the concentration of soluble solids and the total acidity of the samples

studied. The oscillations in the total phenolic contents during the dehydration process are explained by the biochemical reactions that occur during water loss from the berry. The 30% and 40% dehydrated Cabernet Sauvignon and Merlot samples showed an increase in some individual phenolic compounds, principally flavanols, flavonols and stilbenes. The dehydration also increases the antioxidant activity of samples of both grape varieties. The elemental composition showed that different dehydration percentages increase the main macro, microelements and contaminant elements.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Brazilian governmental agencies the CNPq and CAPES and are grateful to Panceri Winery for supplying the grapes and the chamber to dehydrate the samples.

References

- ALMEIDA, C. M. R., & VASCONCELOS, M. T. S. D. (2003). Multi-element composition and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of wines and their potentialities as fingerprints of wine provenance. **Ciência Técnica Vitivinícola**, 18(1), 15–27.
- ARCARI, S. G., CHAVES, E. S., VANDERLINDE, R., ROSIER, J. P., & BORDIGNON-LUIZ, M. T. (2013). Brazilian fortified wines: Chemical composition, chromatic properties and antioxidant activity. **Food Research International**, 53, 164–173.
- BARBANTI, D., MORA, B., FERRARINI, R., TORNIELLI, G. B., & CIPRIANI, M. (2008). Effect of various thermo-hygrometric conditions on the withering kinetics of grapes used for the production of Amarone and Recioto wines. **Journal of Food Engineering**, 85, 350–358.
- BELLINCONTRO, A., DE SANTIS, D., BOTONDI, R., VILLA, I., & MENCARELLI, F. (2004). Different postharvest dehydration rates affect quality characteristics and volatile compounds of Malvasia, Trebbiano and Sangiovese grapes for wine production. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 84, 1791–1800.

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

BELLINCONTRO, A., NICOLETTI, I., VALENTINI, M., TOMAS, A., DE SANTIS, D., CORRADINI, D., et al. (2009). Integration of nondestructive techniques with destructive analyses to study postharvest water stress of wine grapes. *American Journal of Enology and Viticulture*, 60, 57–65.

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

BURIN, V. M., ARCARI, S. G., COSTA, L. L. F., & BORDIGNON-LUIZ, M. T. (2011). Determination of some phenolic compounds in red wine by RP-HPLC: Method development and validation. *Journal of Chromatographic Science*, 49, 647–651.

BURIN, V. M., FALCÃO, L. D., CHAVES, E. S., GRIS, E. F., PRETI, L. F., & BORDIGNON-LUIZ, M. T. (2010). Phenolic composition, colour, antioxidant activity and mineral profile of Cabernet Sauvignon wines. **International Journal of Food Science and Technology**, 45, 1505–1512.

CASTIÑEIRA, M. M. G., BRANDT, R., JAKUBOWSKI, N., & ANDERSSON, J. T. (2004). Changes of the metal composition in German white wines through the winemaking process. A study of 63 elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 52, 2953–2961.

CATARINO, S., CURVELO-GARCIA, A. S., & BRUNO DE SOUSA, R. (2008). Revision: Contaminant elements in wines. **Science and Viticulture Technique**, 23(1), 3–19.

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

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

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

DOS SANTOS, C. E. I., DA SILVA, L. R. M., BOUFLEUR, L. A., DEBASTIANI, R., STEFENON, C. A., AMARAL, L., et al. (2010). Elemental characterisation of Cabernet Sauvignon wines using particle-induced x-ray emission (PIXE). **Food Chemistry**, 121, 244–250.

DOYMAZ, I. (2006). Drying kinetics of black grapes treated with different solutions. **Journal of Food Engineering**, 76, 212–217.

ESCOBAL, A., IRIONDO, C., LABORRA, C., ELEJALDE, E., & GONZALEZ, I. (1998). Determination of acids and volatile compounds in red Txakoli wine by high-performance liquid chromatography and gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, 823, 340–354.

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

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

GALGANO, F., FAVATI, F., CARUSO, M., SCARPA, T., & PALMA, A. (2008). Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. **LWT - Food Science and Technology**, 48, 1808–1815.

GIUSTI, T., & WROLSTAD, R. E. (2001). Anthocyanins: Characterization and measurement with UV–visible spectroscopy, F1.2.1–13. In R. E. Wrolstad (Ed.), **Current protocols in food analytical chemistry**. New York: JohnWiley & Sons Inc.

GLORIES, Y. (1984). La couleur des vins rouges. *Connaissance Vigne Vin*, 18, 253e271.

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

HERNÁNDEZ-HIERRO, J. M., QUIJADA-MORÍN, N., RIVAS-GONZALO, J. C., & ESCRIBANO-BAILÓN, M. (2012). Influence of the physiological stage and the content of soluble solids on the anthocyanin extractability of *Vitis vinifera* L. cv. Tempranillo grapes. **Analytica Chimica Acta**, 732, 26–32.

KIM, Y. K., GUO, Q., & PACKER, L. (2002). Free radical scavenging activity of red ginseng aqueous extracts. **Toxicology**, 172, 149–156.

KOUA, K. B., FASSINO, W. F., GBAHA, P., & TOURE, S. (2009). Mathematical modelling of the thin layer solar drying of banana, mango and cassava. **Energy**, 34, 1594–1602.

LÓPEZ DE LERMA, N., MORENO, J., & PEINADO, R. A. (2013). Determination of the optimum sun-drying time for *Vitis vinifera* L. cv. Tempranillo grapes by E-nose analysis and characterization of their volatile composition. **Food and Bioprocess Technology**, 1935–5130.

MALOVANÁ, S., MONTELONGO, F. J. G., PÉREZ, J. P., & RODRÍGUEZ-DELGADO, M.A. (2001). Optimisation of sample preparation for the determination of trans-resveratrol and other

polyphenolic compounds in wines by high performance liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, 428, 245–253.

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

MENCARELLI, F., BELLINCONTRO, A., NICOLETTI, I., CIRILLI, M., MULEO, R., & CORRADINI, D. (2010). Chemical and biochemical change of healthy phenolic fractions in wine grape by means of postharvest dehydration. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 58, 7557–7564.

MILLOUR, S., NOEL, L., KADAR, A., CHEKRI, R., VASTEL, C., & GUÉRIN, T. (2011). Simultaneous analysis of 21 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed-vessel microwave digestion: Method validation. **Journal of Food Composition and Analysis**, 24, 111–120.

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

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

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

OIV (International Organisation of Vine and Wine) (2012). **Compendium of international methods of wine and must analysis**. Edition 2012. Rue d'Aguesseau-75008 Paris: OIV 18.

PANCHARIYA, P. C., POPOVIC, D., & SHARMA, A. L. (2002). Thin-layer modelling of black tea drying process. **Journal of Food Engineering**, 52, 349–357.

PANEQUE, P., ÁLVAREZ-SOTOMAYOR, M. T., CLAVIJO, A., & GÓMEZ, I. A. (2010). Metal content in southern Spain wines and their classification according to origin and ageing. **Microchemical Journal**, 94, 175–179.

PROTAS, J. F. S. (2011). Vitivinicultura brasileira: panorama setorial de 2010. Brasília, DF: SEBRAE; Bento Gonçalves: IBRAVIN: Embrapa Uva e Vinho.

PUÉRTOLAS, E., SALDAÑA, G., CONDÓN, S., ÁLVAREZ, I., & RASO, J. (2010). Evolution of polyphenolic compounds in red wine from Cabernet Sauvignon grapes processed by pulsed electric fields during aging in bottle. **Food Chemistry**, 119, 1063–1070.

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

RIBÉREAU-GAYON, P., GLORIES, Y., MAUJEAN, A., & DUBOURDIEU, D. (2006). **Handbook of enology. The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments**, Vol. 2, West Sussex, UK: Wiley & Sons.

RIZZINI, F. M., BONGHI, C., & TONUTTI, P. (2009). Postharvest water loss induces marked changes in transcript profiling in skins of wine grape berries. **Postharvest Biology and Technology**, 52, 247–253.

ROLLE, L., CAUDANA, A., GIACOSA, S., GERBI, V., & RÍO SEGADE, S. (2011). Influence of skin hardness on dehydration kinetics of wine grapes. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 91, 505–511.

ROLLE, L., SIRET, R., RÍO SEGADE, S., MAURY, C., GERBI, V., JOURJON, F., et al. (2012). Instrumental texture analysis parameters as markers of table-grapes and wine grape quality: A review. **American Journal of Enology and Viticulture**, 63, 11–28.

SERRATOSA, A. P., LOPEZ-TOLEDANO, A., MERIDA, J., & MEDINA, M. (2008). Changes in color and phenolic compounds during

the raisining of grape cv. Pedro Ximenez. **Journal of Agricultura and Food Chemistry**, 63, 2810–2816.

SETKOVA, L., RISTICEVIC, S., & PAWLISZYN, J. (2007). Rapid headspace solid-phase microextraction-gas chromatographic-time-of-flight mass spectrometric method for qualitative profiling of ice wine volatile fraction II: Classification of Canadian and Czech ice wines using statistical evaluation of the data. **Journal of Chromatography A**, 1147, 224–240.

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

TOALDO, I. M., FOGOLARI, O., PIMENTEL, G. C., DE GOIS, J. S., BORGES, D. L. G., CALIARI, V., et al. (2013). Effect of grape seeds on the polyphenol bioactive content and elemental composition by ICP-MS of grape juices from *Vitis labrusca* L. **LWT — Food Science and Technology**, 53, 1–8.

VERSARI, A., PARPINELLO, G. P., TORNIELLI, G. B., FERRARINI, R., & GIULIVO, C. (2001). Stilbene compounds and stilbene synthase expression during ripening, wilting, and UV treatment in grape cv. Corvina. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 49, 5531–5536.

ZAMBONI, A., MINOIA, L., FERRARINI, A., TORNIELLI, G. B., ZAGO, E., DELLEDONNE, M., et al. (2008). Molecular analysis of post-harvest withering in grape by AFLP transcriptional profiling. **Journal of Experimental Botany**, 59–15, 4145–4159.

CAPÍTULO 3

**Compostos fenólicos, atividade antioxidante e elementos minerais de
vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot elaborados com uvas
desidratadas**

Compostos fenólicos, atividade antioxidante e elementos minerais de vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot elaborados com uvas desidratadas

Resumo

Vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot obtidos de uvas desidratadas em ambiente controlado (7 °C, 35% de umidade relativa e 12 m³/s de fluxo de ar) foram caracterizados quanto à composição fenólica, atividade antioxidante e elementos minerais, através de análises espectrofotométricas, cromatografia líquida de alta eficiência e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado. Uvas Cabernet Sauvignon e Merlot foram microvinificadas no momento da colheita, para obtenção dos vinhos controle, e após o processo de desidratação de 30 e 40% (m/m), obtendo-se as amostras de vinho de uvas desidratadas. Todos os vinhos foram caracterizados quanto a composição química após 70 dias do engarrafamento. As determinações analíticas evidenciaram que os vinhos obtidos de uvas desidratadas apresentam teor alcoólico entre 14,17 e 17,53% em volume, caracterizando-os como vinhos licorosos. O teor fenólico total, com exceção das antocianinas monoméricas totais, apresentou maiores valores nas amostras de vinho obtidas de uvas desidratadas 30 e 40% (m/m) em relação aos vinhos controle, resultando em vinhos com atividade antioxidante elevada. O vinho Merlot, elaborado com uva desidratada 40% (m/m), e o vinho Cabernet Sauvignon, elaborado com uva desidratada 30% (m/m), apresentaram os maiores teores de polifenóis totais (1588,50 - 1533,31 mg L⁻¹ ácido gálico) e atividade antioxidante (5,29 – 6,01 mMol TEAC L⁻¹). A concentração de elementos minerais nos vinhos foi influenciada pelo processo de desidratação aplicado nas uvas, sendo o potássio o elemento em maior concentração (1002,91-1696,10 mg L⁻¹). A análise de componentes principais separou os vinhos de acordo com o percentual de desidratação das uvas, evidenciando que o processo de desidratação em ambiente controlado influencia a composição química dos vinhos, originando produtos diferenciados.

Palavras-Chave: Uvas desidratadas. Vinho. Compostos fenólicos. Atividade antioxidante. Minerais.

Phenolic compounds, antioxidant activity and mineral content of Cabernet Sauvignon and Merlot wine elaborated with dried grapes

Abstract

Cabernet Sauvignon and Merlot wines elaborated with dried grapes in controlled conditions (7 °C, relative humidity of 35% and volumetric airflow of 12 m³/s) were characterized in relation to its phenolic composition, antioxidant activity and mineral content using spectrophotometry, high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry analysis. Cabernet Sauvignon and Merlot grapes were microvinificated in the harvest time, for the control wine samples, and after the grapes reached 30 and 40% weight loss, for obtaining wine samples of 30 and 40% (w/w) dried grape of each variety. The chemical characterization of wines was carried out 70 days after bottling. The results showed that wines elaborated from dried grapes present alcohol content between 14.17 and 17.53% by volume, classifying these wines as liquor wines. The total phenolic content, with exception of total monomeric anthocyanin, showed higher values in the wines elaborated with grapes dehydrated 30 and 40% (w/w), when compared with the control wines, resulting in wines with high antioxidant activity. The Merlot wine elaborated with grapes dehydrated 40% (w/w) and the Cabernet Sauvignon wine elaborated with grape dehydrated 30% (w/w) showed the higher values of total phenolic content (1588.50 - 1533.31 mg L⁻¹ gallic acid) and antioxidant activity (5.29 – 6.01 mMol TEAC L⁻¹). The dehydration process applied to the grapes affect the mineral content of wines, and potassium was the element in higher concentration (1002.91-1696.10 mg L⁻¹). The principal component analysis divided the wine samples according to the dehydration percentage of the grapes, evidencing that dehydration process in controlled conditions influenced the chemical composition of wines yielding a special kind of wines.

Keywords: Dried grapes. Wine. Phenolic compounds. Antioxidant activity. Minerals.

1. Introdução

A caracterização química de vinhos é utilizada com o intuito de conhecer as características da região de produção, as influências das técnicas de vinificação, a capacidade de envelhecimento dos vinhos bem como encontrar os fatores determinantes da expressão de um *terroir* (FALCÃO et al., 2008; DEL ÁLAMO et al., 2008; LI et al., 2011; CEJUDO-BASTANTE; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ; PÉREZ-COELLO, 2011; GREEN et al., 2011). Além disso, a caracterização de vinhos pode ter fins legais como atendimento as exigências de padrões de qualidade e identidade bem como evitar comercialização fraudulenta (SETKOVA; RISTICJEVIC; PAWLISZYN, 2007; DALL'ASTA et al., 2011).

Durante a elaboração de vinhos, a utilização de processos pré-fermentativos como desidratação das uvas, prensagem pneumática, debourbagem, e maceração, podem causar modificações na composição dos mostos influenciando diretamente nas características químicas do vinhos (VILLAÑO et al., 2006; FIGUEIREDO-GONZÁLEZ, CANCHO-GRANDE, SIMAL-GÁNDARA, 2013). Álcoois, açúcares, ácidos orgânicos, compostos fenólicos, minerais e compostos voláteis constituem os principais compostos da uva e dos vinhos, e a utilização de processos pré-fermentativos acarreta alterações nas concentrações destas substâncias, seja quanto ao teor de sólidos solúveis totais, compostos bioativos e aromáticos (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a). Os compostos fenólicos desempenham papel importante na composição dos vinhos, pois contribuem para as propriedades sensoriais e estão envolvidos nas reações de polimerização, condensação e copigmentação, além de apresentarem alta capacidade antioxidante (PUÉRTOLAS et al., 2010; GRIS et al., 2011a). A presença de elementos minerais nos vinhos está relacionada ao local de produção e variedade das uvas, clima, práticas agrícolas e enológicas e, é de grande interesse devido a influência nos processos de vinificação e aos efeitos toxicológicos (CASTIÑEIRA et al., 2004; CATARINO; CURVELO-GARCIA; DE SOUSA, 2008)

A desidratação de uvas é um processo pré-fermentativo de prolongamento da maturação, todavia, difere da maturação a nível fisiológico, pois durante a desidratação ocorrem modificações metabólicas na uva como a expressão de genes relacionados com os mecanismos de proteção e com genes que regulam o metabolismo de compostos secundários como dos fenóis e aromas (ZAMBONI et al., 2008). Além disso, a desidratação induz a atividade enzimática da parede celular, biossíntese de etileno e altera a expressão do gene da

álcool-desidrogenase (VERSARI et al., 2001; ZAMBONI et al., 2008; CIRILLI et al., 2012). Quando a desidratação é realizada em condições controladas, as modificações na composição química da uva são influenciadas por fatores como temperatura, umidade relativa e fluxo de ar da câmara (BELLINCONTRO et al., 2004; BARBANTI et al., 2008; MENCARELLI et al., 2010; CIRILLI et al., 2012).

Considerando as modificações que ocorrem nas uvas durante o processo de desidratação (PANCERI et al., 2013), os vinhos elaborados a partir destas uvas apresentam características químicas e sensoriais distintas, e por isso são tema de investigação em diferentes países produtores, sendo a composição fenólica, aromática e sensorial as mais pesquisadas (PAGLIARINI; TOMASELLI; BRENNA, 2004; SETKOVA; RISTICEVIC; PAWLISZYN, 2007; MENCARELLI et al., 2010). Moreno et al. (2008) caracterizaram o perfil fenólico e aromático de vinhos obtidos de uvas Pinot Noir desidratadas em condições controladas e observaram que o teor de antocianinas monoméricas totais não foi afetado pelo processo, porém os vinhos apresentaram teor elevado de terpenos e norisoprenoides. Marquez et al. (2012) analisaram o efeito da desidratação em ambiente controlado na elaboração de vinhos tintos doces e observaram que este processo facilitou a extração de compostos fenólicos da casca da uva e os vinhos apresentaram elevado teor de taninos, cor e compostos fenólicos.

No Brasil a utilização de algumas técnicas de sobrematuração são empregadas para melhorar a qualidade de uvas de *Vitis vinifera* no sul do país, porém, a utilização do processo de desidratação de uvas em ambiente controlado para elaboração de vinhos diferenciados é inédita. Assim, o objetivo deste trabalho foi caracterizar a composição fenólica, atividade antioxidante *in vitro* e elementos minerais de vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot elaborados com uvas desidratadas em diferentes percentuais sob condições controladas (7 °C, 35% de umidade relativa e 12 m³/s de fluxo de ar).

2. Material e métodos

2.1 Material

2.1.1 Reagentes químicos

Os solventes utilizados para composição de fase móvel nas análises de cromatografia líquida de alta eficiência, foram de grau

cromatográfico e antes do uso foram previamente filtrados em membrana (Millipore, 0,45 µm) e desgaseificados. Etanol e os ácidos fosfórico, fórmico, acético, clorídrico e nítrico foram reagentes de grau analítico. A água utilizada para as análises foi obtida através de sistema de purificação Milli-Q, (Millipore, Massachusetts, USA).

Os padrões de ácido gálico, ácido sirínico, ácido elágico, (+)catequina, (-)epicatequina, ácido *p*-cumárico, ácido caféico, ácido *trans*-caftárico, quercetina, miricetina, campferol, *trans*-resveratrol, tirosol, ácido L(-)málico, ácido L(+)-tartárico, ácido cítrico, ácido succínico e solução estoque de Rh 10 mg L⁻¹, bem como o reagente de Folin-Ciocalteu e os reagentes DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila), ABTS (ácido 2,2-azino-bis (3-etilbenzotiazol) 6-ácido sulfônico) e TPTZ (2,4,6-tri(2-piridil)-s-triazina sulfônico) foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). Os padrões de ácido ferúlico e ácido vanílico e reagente *p*-dimetilaminocinamaldeído (DMACA) foram adquiridos da empresa Fluka (Steinheim, Alemanha). Os reagentes de vanilina, cloreto férrico, cloreto de potássio e acetato de sódio foram fornecidos pela Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). As soluções de multielementos ICP III foram obtidas da PerkinElmer (Norwalk, EUA).

2.1.2 Amostras

Desidratação das uvas

Uvas Cabernet Sauvignon e Merlot, colhidas na safra de 2012, provenientes de vinhedos situados em latitude S 27° 11,026', longitude W 51° 10,913' e altitude de 970 metros acima do nível do mar, localizados no município de Tangará-SC, Brasil foram colhidas manualmente quando atingiram 19 ± 1 °Brix. As uvas de ambas as variedades foram divididas em 3 parcelas, sendo uma parcela utilizada como amostras controle (uvas não desidratadas), uma parcela utilizada para desidratação de 30% (m/m) e a terceira parcela utilizada para desidratação de 40% (m/m). As uvas, de ambas as variedades, utilizadas como controle foram microvinificadas logo após a colheita, enquanto que as uvas que passaram pelo processo de desidratação foram vinificadas após desidratarem 30 e 40% (m/m). A desidratação ocorreu de acordo o processo patenteado (BRPI0804728) em uma câmara comercial (515 m³) com temperatura constante de 7 °C, umidade relativa de 35% e circulação de ar de 12 m³/s.

Microvinificação

A microvinificação das uvas controle e das uvas desidratadas 30 e 40% (m/m) foi realizada a partir da seleção manual das uvas, desengace e esmagamento, durante a obtenção do mosto foi adicionado antioxidante (Aromatic Uva®, 200mg/kg) para evitar oxidação do mosto e desenvolvimento de microrganismos, e enzima pectinolítica (Lafaze Fruit®, 30mg/kg). O mosto obtido foi armazenado em tanques de inox e, para iniciar a fermentação alcoólica foi adicionado ativante de fermentação (GesfermPlus®, 300mg/kg) e leveduras selecionadas da espécie *Saccharomyces cerevisiae* (Zymaflore RX60, 250mg/kg). A maceração foi realizada durante 5 dias simultaneamente à fermentação alcoólica, sendo monitorada diariamente através da medida de densidade. A fermentação alcoólica foi considerada terminada quando o teor de açúcar residual foi menor que 5 g L⁻¹. Os vinhos foram então separado das borras, e armazenados nos tanques para início da fermentação malolática espontânea. Terminada a fermentação malolática os vinhos foram estabilizados, clarificados com bentonite (Bentogram®, 15g/hl), o teor de SO₂ livre foi corrigido para 30 mg L⁻¹ e os vinhos foram engarrafados e armazenados a 20 ± 1 °C. Após 70 dias do engarrafamento as amostras foram caracterizadas.

Os vinhos da variedade Cabernet Sauvignon foram codificados como: CST0, CST30 e CST40 sendo estes vinhos obtidos das uvas controle e desidratadas 30 e 40% (m/m) respectivamente. Os Vinhos da variedade Merlot foram codificados como: MT0, MT30 e MT40 sendo estes obtidos das uvas controle e desidratadas 30 e 40% (m/m) respectivamente.

2.2 Métodos

2.2.1 Parâmetros enológicos

Os vinhos foram caracterizados quando aos parâmetros enológicos: densidade, pH, acidez total titulável, acidez volátil, teor alcoólico, anidrido sulfuroso livre e anidrido sulfuroso total de acordo com métodos da Organização Internacional da Videira e do Vinho (OIV, 2012).

2.2.2. Análises espectrofotométricas

Os vinhos foram caracterizados em espectrofotômetro UV-Vis (Hitachi U 2010, CA, USA) quanto ao teor de polifenóis totais, polimerizados e não-polimerizados, flavanóis totais, *orto*-difenois, ésteres tartáricos, flavonóis, antocianinas monoméricas totais, polimerizadas e copigmentadas e, medidas da cor.

Polifenóis totais, não-polimerizados e polimerizados

O teor de polifenóis totais (PT) do vinho foi determinado de acordo com o método de Folin-Ciocalteu, descrito por Singleton e Rossi (1965), através de reação colorimétrica e leitura da absorbância em 760 nm. Os resultados de polifenóis totais foram expressos em ácido gálico mg L⁻¹.

O teor de polifenóis não-polimerizados (PNP) foi determinado através do índice de vanilina, de acordo com metodologia de Paronetto (1977). O método baseia-se na reação dos compostos fenólicos derivados do floroglucinol na posição C6 e C8 com a vanilina, formando complexo de coloração vermelha com máximo de absorção entre 500-520 nm. Os resultados foram expressos em catequina mg L⁻¹.

Os polifenóis polimerizados (PP) foram determinados de acordo com Paronetto (1977) a partir da subtração do teor de PT (expresso em mg catequina L⁻¹) e do teor de PNP (expresso mg catequina L⁻¹). Os resultados foram expressos em catequina mg L⁻¹.

Flavanóis Totais

Os flavanóis totais (FAT) foram determinados através do método colorimétrico DMACA (4-dimetilaminocinamaldeído) descrito por Arnous, Makris e Kefalas (2001). Após a reação das amostras com o reativo DMACA foi realizada leitura da absorbância em comprimento de onda de 640 nm. O resultado foi expresso em catequina mg L⁻¹.

Orto-difenois

Os *orto*-difenois (OD) foram determinados de acordo com metodologia descrita por Flanz e Aubert (1969), utilizando o reativo de Arnou e formação de complexo de molibdênio, presente no reativo, com os compostos orto-, di- e tri-fenois presentes no vinho. A leitura da

absorbância foi realizada em 500 nm, e os resultados foram expressos em catequina mg L^{-1} .

Ésteres tartáricos e flavonóis

O teor de ésteres tartáricos (ET) e flavonóis totais (FOT) das amostras foram determinados de acordo com Glories (1978), sendo utilizada a leitura da absorbância em 320 nm para ésteres tartáricos e 360 nm para flavonóis. Os resultados foram expressos em ácido caféico mg L^{-1} (ésteres tartáricos) e quercetina mg L^{-1} (flavonóis).

Antocianinas monoméricas totais, polimerizadas e copigmentadas

As antocianinas monoméricas totais (AMT) foram quantificadas através do método de pH diferencial descrito por Giusti e Wrolstad (2001). A análise prevê a adição da amostra em dois sistemas: tampão cloreto de potássio (pH 1,0) e tampão acetato de sódio (pH 4,5). Os valores de absorbância são medidos no comprimento de onda de máxima absorção e a 700 nm. O resultado é expresso em malvidina-3-glicosídeo mg L^{-1} .

O teor de antocianinas monoméricas (AM), poliméricas (AP) e copigmentadas (AC) nas amostras de vinhos foram determinados de acordo com metodologia descrita por Levengood e Boulton (2004). O método consiste nos efeitos colorimétricos do SO_2 e do acetaldeído sob as formas das antocianinas. A leitura da absorbância à 520 nm da amostra de vinho (A_{vinho}), amostra de vinho com solução SO_2 (A_{SO_2}) e da amostra com acetaldeído (A_{acet}) permite determinar o teor e o percentual de antocianinas copigmentadas ($A_{\text{acet}} - A_{\text{vinho}}$), antocianinas monoméricas ($A_{\text{vinho}} - A_{\text{SO}_2}$) e antocianinas poliméricas (A_{SO_2}).

Medidas da cor

A cor das amostras foi determinada pelo método da absorbância espectrofotométrica do vinho de acordo com Glories (1984). A absorbância das amostras foi medida diretamente em cubeta de 1 mm nos comprimentos de onda de 420, 520 e 620 nm. Para determinar o índice da cor (IC) foram somadas as leituras das absorbâncias à 420, 520 e 620, tonalidade da cor (TN) foi determinada através da razão entre as absorbâncias à 420 por 520, e densidade da cor (DC) foi calculada através da soma das absorbâncias à 420 e 520.

2.2.3 Atividade antioxidante *in vitro*

A atividade antioxidante foi avaliada em espectrofotômetro UV-Vis (Hitachi U 2010, CA, USA) através de 3 métodos de determinação *in vitro*: DPPH (1,1 difenil-2-picrilhidrazil), ABTS (ácido 2,2-azinobis-(3-etilbenzotiazolina)-6-ácido sulfônico) e FRAP (poder de redução do ferro), sendo os resultados expressos em mMol TEAC L⁻¹ (atividade antioxidante equivalente ao Trolox, 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico).

Método DPPH

O método DPPH foi realizado de acordo com Kim, Guo e Packer (2002), o qual está baseado na captura do radical DPPH[•] pelos compostos antioxidantes da amostra de vinho. Foi medida a absorvância inicial do radical DPPH[•] em 517 nm (tempo inicial) e a amostra foi adicionada e homogeneizada. Após 30 minutos ao abrigo da luz foi realizada segunda leitura (tempo final).

Método ABTS

A medida da atividade antioxidante pelo método ABTS foi realizada de acordo com Re et al. (1999), a qual está baseada na descoloração que ocorre quando o radical cátion ABTS⁺ é reduzido a ABTS. O procedimento consistiu em realizar a leitura espectrofotométrica do radical ABTS em 754 nm (tempo inicial), adicionar a amostra de vinho, incubar por 6 minutos sob abrigo da luz e realizar nova leitura em 754 nm (tempo final).

Método FRAP

O método FRAP baseia-se no poder de redução do complexo férrico Fe³⁺ por compostos antioxidantes. Em meio ácido, o complexo férrico tripiridiltriazina é reduzido ao ferroso, mudando sua coloração para azul na presença de um antioxidante. Uma alíquota da amostra foi adicionada em solução de cloreto férrico e encubado a 37 °C por 30 minutos. Posteriormente adiciona-se a solução de TPTZ (2,4,6-tri(2-piridil)-s-triazina sulfônico) e após 10 minutos foi realizada a leitura da absorvância em 620 nm (BENZIE; STRAIN,1996).

2.2.4. Análises cromatográficas

As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência marca Shimadzu (Kyoto, Japão), equipado com degaseificador a vácuo (DGU-14A), bomba quaternária (LC-10AT), detector de arranjo de diodo (SPD-M20A) e injetor manual (Rheodyne) com capacidade de 20 µL. Para controlar o sistema de gradiente, detectores e aquisição dos dados foi utilizado o software LC-Solution e comunicador (CBM-20A). Para separação cromatográfica foi utilizado coluna de fase reversa (4,6 mm x 250 mm, 5 µm de tamanho de partícula - Shimadzu CLC-ODS(M), Kyoto, Japão). Uma coluna de guarda (4,6 mm x 12,5 mm - Shimadzu G-ODS(4), Kyoto, Japão) foi utilizada para proteção da coluna analítica.

Ácidos Orgânicos

Para determinação dos ácidos orgânicos os vinhos foram diluídos e filtrados em membrana PTFE 0,45 mm com 13 mm de diâmetro (Millipore, Bedford, MA) e injetadas no sistema cromatográfico.

A separação cromatográfica dos ácidos orgânicos (málico, tartárico, láctico, cítrico e succínico) foi realizada de acordo com Escobal et al. (1998), com modificações. A fase móvel foi constituída de água acidificada com ácido fosfórico 0,1% (A) e metanol (B). O sistema de eluição utilizou gradiente de: 0-5% solvente B em 10 min, 5-30% B em 20 min, 30-50% B em 30 min, 50-0% B em 35 min, os últimos 5 min foram utilizados para acondicionamento da coluna. O fluxo foi de 1,0 mL por minuto, com detecção a 212 nm.

A identificação e quantificação dos ácidos orgânicos foi realizada por comparação dos tempos de retenção com os respectivos padrões e através de curva de calibração por sobreposição de matriz (0,05 a 7 g L⁻¹) realizada com vinho sintético (solução hidroalcoólica 12 % (v/v) de etanol) para evitar interferência na separação cromatográfica e na resposta de detecção.

Compostos Fenólicos

Para a análise de polifenóis individuais os vinhos foram preparados por extração líquido-líquido de acordo com Ferreira-Lima, Burin e Bordignon-Luiz (2013) com adaptações de Burin, Ferreira-Lima, Panceri & Bordignon-Luiz (2014). 5 mL de amostra foi extraído duas vezes com 10 mL de acetato de etila durante 3 minutos. As fases

orgânicas foram unidas e secas em rota-evaporador. Posteriormente foram recuperadas em 3 mL de uma solução de metanol:água (1:1 v/v), filtradas em membrana PTFE de 0,45 mm e 13 mm de diâmetro e injetados no sistema cromatográfico.

A quantificação dos compostos fenólicos (miricetina, quercetina, campferol, *trans*-resveratrol, catequina, epicatequina, ácidos *p*-cumárico, cafeico, ferúlico, *trans*-caftárico e tirosol) foi realizada de acordo com Ferreira-Lima, Burin e Bordignon-Luiz (2013) com adaptações de Burin et al. (2014). A fase móvel foi constituída de água:ácido acético (98:2 v/v) (solvente A) e água:acetonitrila:ácido acético (58:40:2 v/v/v) (solvente B). A eluição foi realizada com gradiente de 0-80% solvente B durante 55 min, 80-100% solvente B por 15 min, 100-0% de solvente B durante 5 min. O fluxo aplicado foi de 0,9 mL por minuto. A detecção foi realizada em 280 nm para catequina, epicatequina e tirosol; 320 nm para ácidos *p*-cumárico, caféico, *trans*-caftárico e ferúlico; 306 nm para *trans*-resveratrol; 360 nm para miricetina, quercetina e campferol.

Os compostos hidroxibenzoicos (ácidos gálico, elágico, siríngico, vanílico e protocateico) foram separados e quantificados através do método Burin Arcari, Costa e Bordignon-Luiz (2011a) com adaptações descritas por Burin et al. (2014). A fase móvel foi constituída por água:ácido acético (98:2 v/v) como solvente A e acetonitrila:solvente A (80:20 v/v) como solvente B. Os compostos fenólicos foram eluídos por gradiente de: 0-30% solvente B por 35 min, 30-50% por 5 min, 50-100% por 15 min e os últimos 15 min foram utilizados para recondicionar a coluna para uma nova corrida cromatográfica. O fluxo de eluição foi de 1,2 mL por minuto, com detecção em 280 nm para todos os compostos.

As antocianinas monoglicosídeos (malvidina, cianidina, delfinidina e peonidina) foram separadas e quantificadas de acordo com Revilla et al. (1999). A fase móvel A foi constituída de água:ácido fórmico (90:10 v/v) e a fase móvel B foi constituída de água:metanol:ácido fórmico (45:45:10 v/v/v). As antocianinas foram eluídas por gradiente de 35-95% solvente B por 20 min, 95-100% solvente B por 5 min, 100-35% solvente B por 5 min, permaneceu com 35% solvente B por mais 5 minutos para condicionar a coluna para próxima corrida. O fluxo foi de 0,8 mL por minuto e a detecção das antocianinas foi realizada em 520 nm.

A identificação e quantificação dos compostos fenólicos individuais foi realizada por comparação dos tempos de retenção dos respectivos padrões e através de curva de calibração realizada por

sobreposição de matriz. Foi preparada uma solução estoque de cada padrão (1000 mg L^{-1}) em metanol e acondicionadas ao abrigo da luz em temperatura de refrigeração ($4 \text{ }^\circ\text{C}$). As soluções de calibração foram preparadas em sistema de vinho sintético (solução hidroalcoólica 12 % (v/v) de etanol adicionada de 5 g L^{-1} de ácido tartárico com pH final de 3,2) pela diluição das soluções estoque contendo a mistura dos padrões em concentrações que variaram de 0,01 a 170 mg L^{-1} .

2.2.5 Análise de minerais por ICP-MS

A análise elementar foi realizada utilizando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Perkin Elmer SCIEX, modelo ELAN 6000 (Thornhill, Canadá) acoplado a um nebulizador de fluxo cruzado e uma câmara de pulverização *Scott*. Gás argônio (99.996%) (White Martins, Brasil) foi utilizado como fonte de plasma e gás de transporte. Os parâmetros operacionais foram: modo *autolens on*, taxa de fluxo de gás principal de 1,5 L por minuto, nebulizador 1,0 L por minuto, modo de varredura *peak hopping*, voltagem do detector de 1.250 V (pulso) e -2.287 V (analógica), tempo de permanência de 50 ms, tempo morto de 55 ns, 50 varreduras por leitura, uma leitura por réplica, três repetições. Amostrador e *skimmer* de platina e um injetor de alumina de 1,5 mm de diâmetro foram utilizados.

Para determinação de elementos minerais foi utilizado o método descrito por Millour et al. (2011), as amostras de vinho CST0, CST30, CST40, MT0, MT30 e MT40 foram preparadas por digestão assistida em micro-ondas usando uma estação MLS modelo 1200 Mega com vasos fechados de PTFE (Milestone, Itália). Para eliminar interferências não espectrais ^{103}Rh $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ foi utilizado como padrão interno. A precisão do método foi avaliada através de dois materiais de referência certificados: SRM n° 1643e (elementos traço em água) do NIST (Gaithersburg, EUA) e DOLT-4 (fígado de peixe) do NRC (Ottawa, Canadá) com testes de recuperação nas amostras digeridas. Os elementos foram analisados em triplicata através do monitoramento do isótopos ^{27}Al , ^{138}Ba , ^{43}Ca , ^{52}Cr , ^{63}Cu , ^{57}Fe , ^{39}K , ^{24}Mg , ^{55}Mn , ^{23}Na , ^{60}Ni , ^{208}Pb , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{75}As , ^7Li e ^{66}Zn e os resultados foram expressos em mg L^{-1} .

2.2.6 Análise estatística

A análise estatística dos resultados foi realizada pelo programa STATISTICA v. 6.0 (2001) (StatSoft Inc., Tulsa, EUA). Foi realizada análise de variância (ANOVA), teste de Tukey ($p \leq 0,05$), matriz de correlação e análise de componentes principais. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados são os valores médio \pm desvio padrão.

3. Resultados e discussão

3.1 Parâmetros enológicos clássicos

Diversos parâmetros são utilizados para determinar a qualidade dos vinhos, entre eles a determinação do teor de açúcares, acidez total e volátil, teor alcoólico e pH. Esses parâmetros são importantes para avaliar a maturação das uvas, e os processos de fermentação, podendo indicar possíveis problemas microbiológicos do vinho. A variedade e o estágio de maturação das uvas, bem como os processos pré-fermentativos influenciam nos resultados finais destes parâmetros. (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a, b).

A Tabela 3.1 apresenta os principais resultados físico-químicos dos vinhos elaborados a partir de uvas Cabernet Sauvignon e Merlot desidratadas em diferentes percentuais. De acordo com os resultados foi verificado que todas as amostras de vinho apresentaram teor de açúcar residual menor que 5 g L^{-1} , indicando que, de acordo com a legislação brasileira (BRASIL, 1988), todas as amostras são consideradas vinhos seco. Conforme Panceri et al. (2013) uvas desidratadas 30 e 40% (m/m) apresentam altos teor de sólidos solúveis totais, e como o teor alcoólico de um vinho está relacionado com o teor de açúcares disponíveis no mosto, os vinhos obtidos de uvas desidratadas apresentaram maior teor alcoólico. As amostras de vinho CST40, MT30 e MT40 apresentaram teor alcoólico superior a 14,0% em volume, o que de acordo com a legislação brasileira, classifica essas amostras como vinhos licorosos (BRASIL, 2004). O teor alcoólico superior a 14% vol. é característica de vinhos obtidos a partir de uvas desidratadas, como *Amarone*, *Passito* e *Icewine* (DALL'ASTA et al, 2011; PAGLIARINI; TOMASELLI; BRENNA 2004; LOIZZO et al., 2013).

Tabela 3.1 – Parâmetros enológicos clássicos dos vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot obtidos de uvas desidratadas em diferentes percentuais.

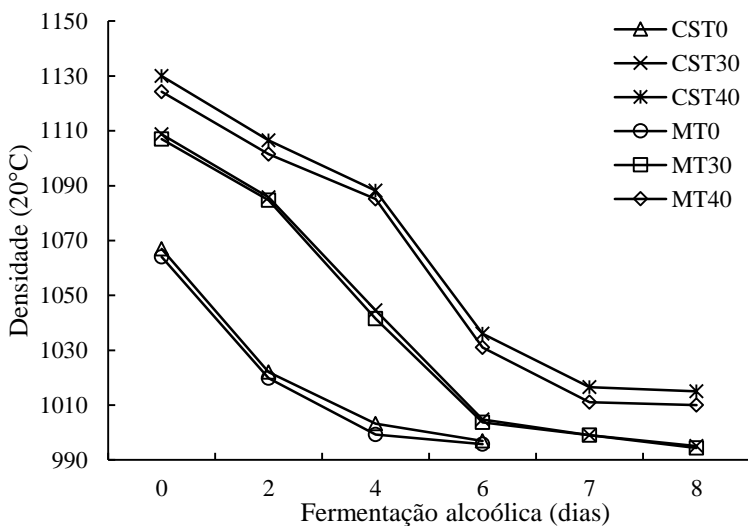
Parâmetro	Cabernet Sauvignon			Merlot		
	CST0	CST30	CST40	MT0	MT30	MT40
Açúcar residual (g L ⁻¹ glicose)	2,11 ^a ±0,01	2,10 ^a ±0,02	2,42 ^b ±0,02	1,87 ^a ±0,02	2,68 ^b ±0,03	3,01 ^c ±0,03
Teor alcoólico (% volume)	10,53 ^a ±0,05	13,03 ^b ±0,15	17,53 ^c ±0,05	10,27 ^a ±0,25	14,17 ^b ±0,15	17,17 ^c ±0,11
pH	3,43 ^a ±0,05	3,62 ^b ±0,05	3,67 ^c ±0,05	3,40 ^a ±0,05	3,49 ^b ±0,05	3,53 ^c ±0,05
Acidez Total (g L ⁻¹ ac. tartárico)	4,32 ^a ±0,15	6,78 ^b ±0,38	8,79 ^c ±0,06	6,08 ^a ±0,33	7,18 ^b ±0,27	7,93 ^c ±0,02
Acidez Volátil (g L ⁻¹ ac. acético)	0,70 ^a ±0,22	1,04 ^a ±0,24	1,00 ^a ±0,17	0,85 ^b ±0,12	0,65 ^a ±0,05	0,78 ^{ab} ±0,01
Anidrido Sulfuroso Livre (mg L ⁻¹)	35,46 ^c ±3,60	27,63 ^b ±1,45	12,70 ^a ±0,17	37,66 ^b ±1,27	12,70 ^a ±0,55	12,60 ^a ±0,26
Anidrido Sulfuroso Total (mg L ⁻¹)	74,80 ^b ±1,74	43,80 ^a ±4,91	44,70 ^a ±1,10	101,73 ^b ±2,40	48,23 ^a ±1,16	43,53 ^a ±0,55

Resultados dos valores médios ± desvio padrão ($n=3$). Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa ($p<0,05$) entre amostras de vinho da mesma variedade.

O pH e acidez total são parâmetros de qualidade importantes para vinhos, pois influenciam nas características sensoriais (JACKSON, 2008). Os valores de pH foram maiores nas amostras de vinho obtidas de uvas desidratadas 30 e 40% em relação às amostras controle. Este resultado era esperado, devido à redução do teor de ácidos orgânicos livres do mosto durante o processo de desidratação, conforme observado por Panceri et al. (2013). O aumento no teor de acidez total, pode ser atribuído ao efeito de concentração resultante do processo de desidratação. A acidez volátil está diretamente relacionada à qualidade do vinho, e consiste nas formas livres e combinadas de ácidos voláteis, estes compostos são especialmente formados durante o processo de fermentação (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b). Os valores de acidez volátil, anidrido sulfuroso livre e anidrido sulfuroso total dos vinhos está adequado a legislação de padrões de identidade e qualidade dos vinhos brasileiros (BRASIL, 1988). O percentual de desidratação das uvas não influenciou diretamente a acidez volátil, pois não foi observado diferença significativa entre as amostras. Isto pode ser atribuído ao fato de que a acidez volátil é formada durante o processo de fermentação e está relacionada ao metabolismo secundário das leveduras, e a sanidade da matéria prima utilizada. Resultados semelhantes de acidez total e volátil, bem como pH são observados em vinhos *Passito*, *Recioto* e *Amarone* (DALL'ASTA et al., 2011; PAGLIARINI; TOMASELLI; BRENNA 2004; LOIZZO et al., 2013).

O processo de fermentação alcoólica é a etapa em que ocorre as principais transformações bioquímicas na elaboração dos vinhos, como a degradação da glicose e frutose e formação do etanol e gás carbônico, além de produtos secundários como etanal, glicerol, ácido succínico, ácido acético entre outros (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a). Assim, as curvas de fermentação fornecem dados importantes para acompanhar o processo de elaboração dos vinhos. A Figura 3.1 apresenta as curvas de fermentação das seis amostras de vinho deste estudo.

Figura 3.1 – Curvas de fermentação dos vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot obtidos de uvas desidratadas em diferentes percentuais.



Observamos que as amostras CST30, CST40, MT30 e MT40 apresentaram maior densidade inicial que as amostras controle (CST0 e MT0) resultado da concentração de sólidos solúveis totais durante o processo de desidratação das uvas. O tempo necessário para a fermentação alcoólica das amostras CST0 e MT0 foi de 6 dias, sendo mais rápido que o das amostras elaboradas a partir de uvas desidratadas (8 dias). Processos de fermentação lentos são observados em mostos com alto teor de açúcar, isso se deve inicialmente a condição de estresse osmótico sofrido pelas leveduras, e ao subsequente acúmulo de etanol durante a fermentação dos açúcares, fatores que reduzem a capacidade fermentativa das leveduras (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a; JACSON, 2008; ORLIC et al., 2010; ALEXANDRE e CHARPENTIER, 1998). Os vinhos elaborados a partir das uvas desidratadas 30 e 40%, apresentaram densidade entre a 1110 e 1130 o que representa um teor de açúcares superior a 200 e a 300 g L⁻¹ respectivamente, justificando a necessidade de um período maior para completar a fermentação alcoólica (MAISONNAVE et al., 2013). Processos de fermentações mais lentos podem ser interessantes do ponto

de vista aromático, pois fermentações rápidas e vigorosas resultam em vinhos com menos aroma (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a). Cinéticas de fermentação similares foram observadas em estudo com *Vino tostado*, onde aproximadamente 8 a 10 dias foram necessários para finalizar o processo de fermentação alcoólica de uvas desidratadas (CORTÉS et al., 2010).

3.2 Ácidos orgânicos

Nos vinhos, os ácidos orgânicos são provenientes da uva (tartárico, málico e cítrico) e dos processos de fermentação alcoólica e malolática (lático e succínico), sendo importantes constituintes pois contribuem para a cor, aroma e gosto, influenciando as características sensoriais e a estabilidade microbiológica e química dos vinhos (RIBÉREAU-GAYON et al. 2006b; JACKSON, 2008). Todavia poucos estudos são encontrados em relação ao teor de ácidos orgânicos em vinhos elaborados a partir de uvas desidratadas. A Tabela 3.2 apresenta os resultados encontrados para os ácidos orgânicos nas amostras de vinho deste estudo.

O ácido tartárico e málico são os principais ácidos orgânicos encontrados em uvas e vinhos, e são os responsáveis pelos baixos valores de pH destes produtos (JACKSON, 2008). A concentração destes ácidos pode variar de acordo com a variedade de uva, local de produção, estágio de maturação e técnicas de vinificação utilizadas. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3.2, o teor de ácido tartárico foi significativamente menor nas amostras dos vinhos elaborados com uvas desidratadas 30 e 40% (m/m). Enquanto que para o ácido málico os valores foram maiores para estas amostras. A menor concentração de ácido tartárico observada nas amostras de vinho elaboradas a partir de uvas desidratadas pode estar relacionada com a complexação deste ácido com outros compostos, como por exemplo, com potássio formando bitartrato de potássio (CORTÉS et al., 2010).

Tabela 3.2 – Ácidos orgânicos (g L^{-1}) em amostras de vinho Cabernet Sauvignon e Merlot elaboradas a partir de uvas desidratadas em diferentes percentuais.

Ácido	Cabernet Sauvignon			Merlot		
	CST0	CST30	CST40	MT0	MT30	MT40
Tartárico	3,74 ^c ±0,04	2,36 ^a ±0,03	2,97 ^b ±0,09	3,33 ^c ±0,18	2,68 ^a ±0,02	2,90 ^b ±0,09
Málico	5,25 ^a ±0,13	6,61 ^b ±1,07	5,60 ^a ±1,33	1,27 ^a ±0,10	1,97 ^b ±0,09	2,27 ^c ±0,06
Lático	3,68 ^a ±0,26	4,77 ^{ab} ±0,26	6,89 ^b ±1,97	2,53 ^b ±0,13	4,34 ^a ±0,16	4,27 ^a ±0,21
Cítrico	nd*	nd	nd	nd	nd	nd
Succínico	0,31 ^a ±0,09	0,62 ^b ±0,14	0,68 ^b ±0,14	0,16 ^a ±0,05	0,53 ^b ±0,06	0,72 ^c ±0,07

*nd – não detectado. Resultados dos valores médios \pm desvio padrão ($n=3$). Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa ($p<0,05$) entre amostras de vinho da mesma variedade.

A presença de ácido lático em todas as amostras indica a ocorrência da fermentação malolática. Entretanto nota-se que a fermentação malolática não foi completa, pois foi detectado ácido málico nas amostras de vinhos. Todas as amostras de vinho passaram pelo processo de fermentação malolática de forma espontânea, no qual não foram adicionadas bactérias lácticas selecionadas, o que pode explicar a incompleta transformação do ácido málico em lático (JACKSON, 2008). Portanto, maior teor de ácido málico é observado nos vinhos elaborados a partir de uvas desidratadas, o que pode ser justificado considerando as condições adversas que essas amostras apresentaram para o desenvolvimento das bactérias lácticas nativas, como o alto teor de álcool. O tempo de fermentação malolática das amostras de vinhos obtidas de uvas desidratadas 30 e 40% (m/m) foi de 90 à 120 dias, enquanto que em condições normais de fermentação malolática (inoculação de bactérias selecionadas *Oenococcus oeni*, pH 3,2 e teor alcoólico 12% vol.) este tempo é de 13 à 61 dias (KNOLL et al., 2011). O tempo de fermentação malolática observado neste estudo para amostras de vinho obtidas de uva desidratadas estão coerentes com outros estudos que indicam que o efeito de concentração de açúcares, gerado pelo processo de desidratação, causa um estresse hiper-osmótico inibindo parcialmente a fermentação malolática (ZAPPAROLI et al., 2009).

O ácido cítrico é encontrado em pequenas concentrações (0,2 - 0,3 g L⁻¹) em uvas e vinhos, e assim como o ácido málico pode ser metabolizado pelas bactérias lácticas (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). No entanto, este ácido pode ser encontrado em maiores concentrações quando é adicionado aos mostos e vinhos, durante processo de vinificação, para correção de acidez. Não foi detectado ácido cítrico nas amostras de vinho deste estudo (Tabela 3.2), conforme descrito por Panceri et al. (2013), também não foi observado nas amostras de uva desidratadas.

A presença de ácido succínico nas amostras é característica do metabolismo secundário das leveduras, e apresenta-se em maior concentração nas amostras de vinho obtidas de uvas desidratadas 30 e 40% (m/m). Valores semelhantes de ácido succínico foram observados em estudos com uvas Cabernet Sauvignon em diferentes estádios de maturação (BINDON et al., 2013). A presença de ácido succínico influencia positivamente nas características sensoriais dos vinhos acentuando o gosto e o caráter de licor das amostras (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

3.3 Composição fenólica total e parâmetros de cor

O teor total de polifenóis das amostras de vinho foi determinado por métodos espectrofotométricos e pode-se observar diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as amostras de vinho Cabernet Sauvignon e Merlot controle e amostras produzidas com uvas desidratadas em diferentes percentuais conforme resultados apresentados na Tabela 3.3. O teor total das famílias de polifenóis determinado por técnicas espectrofotométricas é muito utilizado para caracterização geral de amostras de vinhos brancos e tintos, pois fornecem informações importantes a respeito de características varietais, técnicas de vinificação bem como capacidade de envelhecimento dos vinhos (CLIFF; KING; SCHLOSSER; 2007; BURIN et al., 2011b; ARCARI et al., 2013; FERREIRA-LIMA; BURIN; BORDIGNON-LUIZ, 2013).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3.3, verificamos que os vinhos CST30, MT30 e MT40, apresentaram maior concentração de polifenóis totais, flavanóis totais, *orto*-difenois, ésteres tartáricos e flavonóis. O maior teor observado nas famílias de polifenóis dos vinhos obtidos de uvas desidratadas 30 e 40% (m/m) deve-se a concentração destes compostos durante o processo de desidratação das uvas (BELINCONTRO et al., 2004; MENCARELLI et al., 2010; MARQUEZ et al., 2012; PANCERI et al., 2013).

Tabela 3.3 - Composição fenólica e parâmetros de cor dos vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot elaborados com uvas desidratadas em diferentes percentuais.

	Cabernet Sauvignon			Merlot		
	CST0	CST30	CST40	MT0	MT30	MT40
PT	1380,62 ^b ±0,49	1533,31 ^c ±1,07	1354,10 ^a ±1,05	1221,78 ^a ±0,57	1397,90 ^b ±11,15	1588,50 ^c ±24,41
PP	1125,68 ^c ±8,91	845,99 ^b ±61,58	731,77 ^a ±39,36	619,22 ^a ±0,22	968,77 ^b ±6,47	115,57 ^c ±18,23
PNP	433,55 ^b ±6,52	531,76 ^c ±15,10	309,17 ^a ±1,64	434,86 ^c ±0,22	332,03 ^a ±4,50	372,52 ^b ±13,87
FAT	291,49 ^b ±2,43	336,50 ^c ±7,60	251,49 ^a ±1,21	231,72 ^a ±2,43	242,97 ^a ±19,48	358,30 ^b ±6,09
OD	459,58 ^b ±0,56	436,48 ^a ±8,10	545,90 ^c ±1072	191,96 ^b ±2,33	818,79 ^a ±44,45	799,88 ^a ±4,67
ET	5,86 ^a ±0,03	6,83 ^b ±0,01	9,92 ^c ±0,20	2,84 ^a ±0,77	5,69 ^b ±0,16	2,69 ^a ±0,01
FOT	5,35 ^a ±0,07	5,14 ^a ±0,22	4,05 ^b ±0,27	5,48 ^a ±0,02	9,27 ^b ±0,01	9,71 ^c ±0,01
AMT	297,50 ^c ±3,91	167,75 ^b ±4,90	33,19 ^a ±5,61	227,70 ^b ±15,80	53,94 ^a ±0,01	63,68 ^a ±1,34
AM*	3,42 ^c ±0,17	2,82 ^b ±0,03	1,15 ^a ±0,07	1,96 ^a ±0,44	1,21 ^b ±0,07	1,69 ^a ±0,09
AP*	1,53 ^a ±0,04	2,10 ^b ±0,15	3,40 ^c ±0,32	1,38 ^a ±0,38	1,69 ^a ±0,05	2,90 ^b ±0,03
AC*	0,21 ^a ±0,05	0,14 ^a ±0,09	0,07 ^a ±0,01	0,61 ^b ±0,21	0,01 ^a ±0,00	0,09 ^a ±0,01
IC*	9,82 ^b ±0,01	11,86 ^c ±0,04	5,62 ^a ±0,02	8,08 ^b ±0,01	7,79 ^a ±0,06	8,97 ^c ±0,06
TN*	0,60 ^a ±0,01	0,80 ^b ±0,01	1,23 ^c ±0,01	0,67 ^b ±0,03	0,94 ^a ±0,01	0,96 ^a ±0,01
DC*	8,92 ^b ±0,01	10,68 ^c ±0,04	5,14 ^a ±0,02	7,35 ^b ±0,01	7,11 ^a ±0,06	8,16 ^c ±0,05

* expresso em índice (unidades de absorvância). Resultados dos valores médios ± desvio padrão ($n=3$). Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa ($p<0,05$) entre amostras de vinho da mesma variedade. PT: Polifenóis totais (mg L^{-1} ácido gálico); PP: Polifenóis polimerizados (mg L^{-1} catequina); PNP: Polifenóis não-polimerizados (mg L^{-1} catequina); FAT: Flavanóis totais (mg L^{-1} catequina); OD: *orto*-difenois (mg L^{-1} catequina); ET: Ésteres tartárico (mg L^{-1} ácido caféico); FOT: Flavonóis totais (mg L^{-1} quercetina); AMT: Antocianinas monoméricas totais (mg L^{-1} malvidina 3-diglicosídeo); AM: antocianinas monoméricas; AP: antocianinas poliméricas; AC: antocianinas copigmentadas; IC: índice de cor; TN: tonalidade de cor; DC: densidade de cor.

O teor de antocianinas também foi influenciado pelo processo de desidratação e, as amostras de vinhos CST30, CST40, MT30 e MT40 apresentaram menores teores de antocianinas monoméricas totais e copigmentadas quando comparadas com as amostras CST0 e MT0. As antocianinas são responsáveis pela cor dos vinhos, o que contribui para os menores valores observados para o índice de cor destas amostras. Por outro lado, o teor de antocianinas poliméricas foi maior nos vinhos obtidos de uvas desidratadas, resultando no aumento da tonalidade e densidade da cor das amostras CST30, MT30 e MT40. A reação entre antocianinas com compostos flavanóis ou taninos origina polímeros pigmentados, que possuem coloração laranja e absorção máxima no comprimento de onda 420 nm resultando no aumento da tonalidade e densidade da cor dos vinhos (TURFAN et al., 2011; MARQUEZ et al., 2014). O aumento da absorbância à 420 nm também foi observado em estudo realizado com vinhos tintos obtidos de uvas Merlot e Tempranillo desidratadas em ambiente controlado (GARCÍA-MARINO et al., 2013) e em uvas brancas desidratadas (SERRATOSA et al., 2008). A diminuição no teor de antocianinas monoméricas totais nos vinhos obtidos de uvas desidratadas justifica-se ainda pela degradação dos pigmentos durante os processos de fermentação alcoólica e malolática, onde ocorrem reações de oxidação e de escurecimento, e reações de degradação e polimerização das antocianinas com outros compostos fenólicos formando polímeros pigmentados (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b; JACKSON, 2008; TURFAN et al., 2011; MARQUEZ et al., 2012). Assim como observado neste estudo, Moreno et al. (2008) verificaram que a desidratação em ambiente controlado de uvas Pinot Noir também resultou na diminuição do teor de antocianinas e aumento no teor de polímeros pigmentados.

3.4 Compostos fenólicos individuais

A determinação e quantificação de compostos fenólicos individuais, através de cromatografia líquida de alta eficiência, em amostras de vinho é amplamente utilizada para caracterizar e classificar vinhos tintos e brancos de diferentes variedades e regiões de produção, bem como monitorar a evolução de determinados compostos durante o envelhecimento dos vinhos (MONAGAS; GÓMEZ-CORDOVÉS; BARTOLOMÉ, 2006; BURIN et al., 2011b; PORGALI; BÜYÜKTUNCEL, 2012; FERREIRA-LIMA; BURIN; BORDIGNON-LUIZ, 2013). A Tabela 3.4 apresenta a concentração de 20 compostos

fenólicos determinados nas amostras de vinho obtidos com uvas controle e desidratadas 30 e 40% (m/m).

Os ácidos hidroxibenzoicos e hidroxicinâmicos são fenóis simples encontrados principalmente nas cascas e polpa da uva. De acordo com os resultados, verificamos que as amostras de vinho apresentaram elevadas concentrações destes fenóis principalmente ácido gálico, protocateico e *trans*-caftárico. As amostras de vinho CST30, CST40, MT30 e MT40 apresentaram maior teor total de ácidos hidroxibenzoicos (54,55; 40,40; 53,40 e 46,99 mg L⁻¹ respectivamente) em relação as amostras CST0 (26,16 mg L⁻¹) e MT0 (33,63 mg L⁻¹). Todavia para o teor total de ácidos hidroxicinâmicos, somente as amostras MT30 (81,80 mg L⁻¹) e MT40 (62,36 mg L⁻¹), apresentaram concentração maior em relação a amostra controle MT0 (50,31 mg L⁻¹). O teor de ácidos hidroxicinâmicos é importante na composição de vinhos, principalmente devido a sua habilidade de reagir com antocianinas e conseqüentemente estabilizar a cor dos vinhos (SÁENZ-NAVAJAS; TENA; FERNÁNDEZ-ZURBANO, 2009; DARIAS-MARTÍN et al., 2002; GRIS et al., 2007).

Os compostos flavanóis, representados principalmente por catequina, epicatequina e procianidinas, são um importante grupo dos flavonoides devido sua alta capacidade antioxidante e as propriedades sensoriais que conferem aos vinhos. Os resultados da Tabela 3.4 mostram que o teor de epicatequina foi maior do que catequina em todas as amostras, e que a soma destes flavanóis, foi significativamente menor nas amostras de vinho CST30, CST40 e MT40 que nas amostras de vinho controle. Os resultados observados neste estudo com amostras de vinho são divergentes dos resultados observados por outros estudos com mostos de uvas Merlot, Cabernet Sauvignon e Tempranillo desidratadas em ambiente controlado (PANCERI et al., 2013; MARQUEZ et al., 2012). O envolvimento de catequinas e epicatequinas na formação taninos condensados e suas reações com antocianinas formando proantocianidinas e pigmentos poliméricos, podem justificar a menor concentração destes flavanóis livres nas amostras de vinho CST30, CST40 e MT40 (GRIS et al., 2011a; TURFAN et al., 2011).

Tabela 3.4 – Compostos fenólicos individuais (mg L⁻¹) em amostras de vinho Cabernet Sauvignon e Merlot desidratadas em diferentes percentuais.

Polifenóis	Cabernet Sauvignon			Merlot		
	CST0	CST30	CST40	MT0	MT30	MT40
<i>Ácidos Hidroxibenzoicos</i>						
Gálico	12,99 ^a ±0,22	23,61 ^c ±1,43	18,76 ^b ±1,35	16,35 ^a ±0,61	19,14 ^{ab} ±0,63	21,60 ^b ±1,78
Protocateico	3,32 ^a ±0,06	13,12 ^c ±1,04	10,32 ^b ±0,84	8,71 ^a ±0,32	16,73 ^c ±0,77	14,39 ^b ±1,37
Vanílico	3,53 ^c ±0,05	6,76 ^b ±0,27	8,11 ^c ±0,42	5,93 ^a ±0,18	13,42 ^c ±0,45	7,90 ^b ±0,73
Siríngico	2,32 ^a ±0,04	8,85 ^b ±0,46	2,15 ^a ±0,36	1,40 ^b ±0,03	1,91 ^a ±0,08	1,86 ^a ±0,16
Elágico	4,00 ^c ±0,11	2,21 ^b ±0,07	1,06 ^a ±0,06	1,24 ^a ±0,04	2,20 ^b ±0,10	1,24 ^a ±0,17
<i>Ácidos Hidroxicinâmicos</i>						
<i>trans</i> -caftárico	43,78 ^c ±0,02	14,63 ^a ±0,85	31,94 ^b ±3,90	41,53 ^a ±1,26	54,03 ^b ±2,42	43,37 ^a ±0,42
Caféico	0,74 ^b ±0,01	0,70 ^a ±0,01	0,85 ^c ±0,01	0,79 ^a ±0,01	1,20 ^b ±0,10	0,95 ^a ±0,13
<i>p</i> -Cumárico	11,98 ^c ±0,01	5,32 ^b ±0,09	4,80 ^a ±0,30	6,71 ^c ±0,45	5,45 ^b ±0,07	3,97 ^a ±0,01
Ferúlico	2,33 ^b ±0,03	1,64 ^a ±0,06	1,50 ^a ±0,11	11,28 ^a ±0,62	21,12 ^c ±0,81	14,07 ^b ±0,67
<i>Flavanóis</i>						
(+)Catequina	17,82 ^c ±0,14	14,63 ^b ±0,72	5,82 ^a ±0,73	17,74 ^a ±0,22	18,19 ^a ±1,01	7,43 ^b ±0,01
(-)Epicatequina	27,02 ^b ±1,24	20,33 ^a ±0,06	21,52 ^a ±2,35	21,95 ^a ±0,54	35,00 ^c ±0,05	24,60 ^b ±0,01
<i>Flanonóis</i>						
Miricetina	5,56 ^b ±0,08	3,83 ^a ±0,14	3,59 ^a ±0,28	7,96 ^b ±0,03	3,10 ^a ±0,05	3,01 ^a ±0,16
Quercetina	12,55 ^b ±0,79	2,53 ^a ±0,09	2,33 ^a ±0,13	15,58 ^b ±0,43	3,60 ^a ±0,21	4,30 ^a ±0,05
Campferol	1,91 ^b ±0,37	0,60 ^a ±0,01	0,61 ^a ±0,01	1,82 ^b ±0,12	0,72 ^a ±0,02	0,65 ^a ±0,01
<i>Outros</i>						
<i>trans</i> -reveratrol	4,90 ^a ±0,05	5,27 ^c ±0,03	5,12 ^b ±0,03	7,37 ^a ±0,02	7,53 ^a ±0,24	8,43 ^b ±0,18
Tirosol	11,07 ^a ±0,16	9,72 ^a ±0,27	15,33 ^b ±1,57	15,41 ^c ±0,56	13,44 ^b ±0,37	10,55 ^a ±0,36
<i>Antocianinas 3-monoglicosídeo</i>						
Malvidina	162,04 ^c ±3,09	73,85 ^b ±1,27	10,16 ^a ±0,02	102,64 ^c ±1,42	10,84 ^b ±0,44	5,09 ^a ±1,21
Delfinidina	15,64 ^c ±0,95	4,66 ^b ±0,21	0,11 ^a ±0,01	8,32 ^b ±0,26	0,20 ^a ±0,02	0,41 ^a ±0,04
Cianidina	8,29 ^c ±0,14	3,56 ^b ±0,24	0,81 ^a ±0,01	8,31 ^b ±0,08	1,34 ^a ±0,09	1,33 ^a ±0,09
Peonidina	4,26 ^c ±0,35	2,48 ^b ±0,12	1,45 ^a ±0,01	5,52 ^c ±0,07	1,67 ^a ±0,06	1,84 ^b ±0,01

Resultados dos valores médios ± desvio padrão ($n=3$). Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa ($p<0,05$) entre amostras de vinho da mesma variedade.

Flavonóis são compostos importantes em termos de qualidade do vinho, uma vez que contribuem no amargor e cor dos vinhos, estabilizando as antocianinas (PUÉRTOLAS et al., 2010). O teor de compostos flavonóis, miricetina, quercetina e campferol, foi maior nas amostras de vinho Merlot, sendo que as amostras controle de ambas as variedades apresentaram maiores valores do que as amostras de vinhos obtidas de uvas desidratadas. Apesar dos vinhos elaborados com uvas desidratadas apresentarem menores teores de flavonóis que as amostras de vinhos controle, o teor total dos compostos flavonóis foi maior do que o observado por Marquez et al. (2012) em mostos de uvas Merlot e Tempranillo desidratadas.

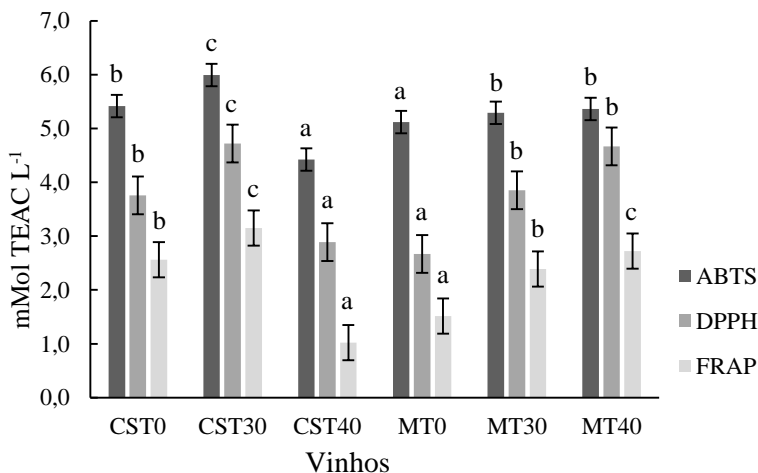
Os estilbenos, principalmente *trans*-resveratrol, estão relacionados com a proteção das plantas, e são sintetizados em condições de estresse. Os estilbenos e o tirosol são amplamente estudados devido sua capacidade antioxidante e propriedades cardioprotetoras (GRIS et al., 2011a). A Tabela 3.4 mostra que as amostras de vinhos CST30, CST40 e MT40 apresentaram teor significativamente maior de *trans*-resveratrol que as amostras controle. O que pode ser justificado pelos resultados observados nas análises das uvas, conforme Panceri et al. (2013), onde o efeito da concentração e do estresse biótico e abiótico gerado pelo processo de desidratação aumentou o teor de *trans*-resveratrol das bagas (MENCARELLI et al., 2010; VERSARI et al. 2001; BONGHI et al., 2012). A concentração de *trans*-resveratrol observado neste estudo foi maior do que o observado em vinhos *Recioto* e *Amarone* (CELOTTI et al., 1996). O teor de tirosol em vinhos é resultado do metabolismo secundário das leveduras durante a fermentação (JACKSON, 2008), e maiores teores (Tabela 3.4) foram observados nos vinhos MT30, CST40 e MT0.

Quanto às antocianinas monoglicosídeos os resultados mostram que as amostras de vinho CST30, CST40, MT30 e MT40 apresentaram menores teores que as amostras controle CST0 e MT0. Esse resultado indica reações de oxidação, condensação e polimerização de antocianinas ocorreram, diminuindo o teor final de antocianinas livres nas amostras de vinho (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). Assim como evidenciado pelas análises espectrofotométricas deste estudo e também por outros trabalhos, vinhos tintos obtidos de uvas desidratadas apresentam aumento no teor de pigmentos polimerizados e as reações de oxidação, de escurecimento, degradação e polimerização das antocianinas com outros compostos fenólicos provavelmente são as responsáveis pela diminuição do teor de antocianinas monoméricas (MORENO et al., 2008; MARQUEZ et al., 2012).

3.5 Atividade antioxidante e correlação com os compostos fenólicos

Os resultados da atividade antioxidante *in vitro*, determinada por diferentes métodos, para as amostras de vinho controle e desidratadas em diferentes percentuais, mostram que as amostras de vinhos de uvas desidratadas apresentaram maior atividade antioxidante (Figura 3.2), que as amostras controle, com exceção da amostra CST40. Estes resultados foram observados nos três métodos de determinação utilizados. Para todas as amostras, a maior atividade antioxidante foi observada quando utilizado o método ABTS. Este método também mostrou elevada atividade antioxidante em pesquisas com desidratação de uvas brancas, e em vinhos (MORENO; PEINADO; PEINADO, 2007; GRIS et al., 2011a; BURIN et al., 2011b).

Figura 3.2 – Atividade antioxidante (mMol TEACL⁻¹) determinada pelos métodos ABTS, DPPH e FRAP para as amostras de vinho Cabernet Sauvignon e Merlot elaboradas com uvas desidratadas em diferentes percentuais.



Resultados dos valores médios \pm desvio padrão ($n=3$). Colunas com letras diferentes no mesmo método indicam diferença significativa entre vinhos de mesma variedade.

Para variedade Cabernet Sauvignon, a amostra de vinho CST30 apresentou a maior atividade antioxidante, nos três métodos de determinação utilizados. A amostra CST40 apresentou a menor atividade antioxidante de todas as amostras de vinho, a qual também

apresentou os menores valores de compostos fenólicos totais e individuais. As amostras de vinho obtidas de uvas Merlot desidratadas 30 e 40% (m/m) (MT30 e MT40 respectivamente) mostraram maior atividade antioxidante em relação a amostra de vinho controle (MT0). No entanto, para os métodos ABTS e DPPH não houve diferença significativa entre as amostras MT30 e MT40, já para o método FRAP a amostra MT40 apresentou atividade antioxidante significativamente maior que a amostra MT30 e MT0. Altos valores de atividade antioxidante também são observados em estudos com mostos e vinhos brancos obtidos de uvas desidratadas (LÓPEZ DE LERNA; MORENO; PEINADO, 2013; LOIZZO et al., 2013; MORENO; PEINADO; PEINADO, 2007).

A atividade antioxidante dos compostos fenólicos está relacionada à estrutura de cada composto, consequentemente a capacidade antioxidante do vinho depende do teor de polifenóis totais como também da composição fenólica individual (VILLAÑO et al., 2005; MAKRIS; KALLITHRAKAB; KEFALAS, 2006). Para verificar a influência da composição fenólica dos vinhos e a relação com a capacidade antioxidante das amostras, foi realizada uma análise de correlação. Os resultados mostram que a atividade antioxidante dos vinhos, determinada pelos métodos ABTS, DPPH e FRAP, respectivamente, está correlacionada positivamente com o teor de polifenóis totais ($R= 0,75; 0,90$ e $0,73$), flavanóis totais ($R= 0,64; 0,51$ e $0,65$), catequina ($R=0,54; 0,69$ e $0,74$) e epicatequina ($R=0,59; 0,54$ e $0,52$).

3.6 Composição elementar

Os resultados para o teor de minerais determinado nas amostras de vinho, de ambas as variedades permitiu observar que os vinhos obtidos de uvas desidratadas apresentam concentração significativamente maior ($p\leq 0,05$) de elementos minerais que os vinhos controle conforme resultados apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Elementos minerais em vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot elaborados com uvas desidratadas em diferentes percentuais.

Minerais	Cabernet Sauvignon			Merlot		
	CST0	CST30	CST40	MT0	MT30	MT40
<i>Macroelementos mg L⁻¹</i>						
Na	41,58 ^a ±0,41	78,05 ^b ±2,25	84,02 ^c ±0,36	38,51 ^a ±0,18	90,34 ^b ±0,02	84,4 ^c ±1,06
Mg	54,92 ^a ±0,92	82,73 ^b ±2,57	101,37 ^c ±0,37	66,17 ^a ±0,31	107,35 ^b ±0,59	109,54 ^c ±0,88
K	1141,38 ^a ± 15,78	1340,53 ^b ± 41,80	1696,10 ^c ± 5,61	1002,91 ^a ± 1,27	1287,02 ^b ± 5,13	1289,61 ^b ± 14,80
Ca	52,18 ^a ±0,49	63,16 ^b ±2,22	67,51 ^c ±0,33	52,61 ^a ±0,69	67,04 ^b ±0,03	59,70 ^c ±0,60
<i>Microelementos mg L⁻¹</i>						
Mn	1,27 ^a ±0,01	2,10 ^b ±0,07	2,30 ^c ±0,01	2,38 ^a ±0,01	4,87 ^c ±0,01	3,47 ^b ±0,02
Fe	1,13 ^b ±0,04	0,91 ^a ±0,01	1,28 ^c ±0,02	1,03 ^a ±0,03	0,76 ^b ±0,01	1,04 ^a ±0,07
Zn	0,20 ^a ±0,01	0,72 ^b ±0,01	3,54 ^c ±0,01	0,42 ^a ±0,01	0,53 ^b ±0,01	2,69 ^c ±0,01
Rb	2,35 ^a ±0,01	3,34 ^b ±0,10	3,59 ^c ±0,01	1,67 ^a ±0,01	2,89 ^c ±0,02	2,30 ^b ±0,02
<i>Metais ug L⁻¹</i>						
Pb	3,73 ^a ±0,20	15,57 ^b ±0,19	25,58 ^c ±0,13	24,77 ^b ±0,15	27,21 ^a ±0,03	25,12 ^c ±0,11
Cu	36,87 ^a ±0,57	66,49 ^b ±1,02	648,89 ^c ±1,67	8,52 ^a ±0,03	59,35 ^b ±0,06	348,06 ^c ±5,09
Al	175,98 ^a ±11,01	400,55 ^b ±11,33	619,20 ^c ±7,32	325,30 ^a ±10,6	393,30 ^b ±0,79	606,74 ^c ±25,0
Ni	13,41 ^a ±0,55	12,23 ^a ±1,08	175,11 ^b ±0,70	7,24 ^a ±0,19	11,41 ^b ±0,34	80,05 ^c ±0,37
Cr	96,41 ^a ±19,23	119,23 ^a ±0,33	217,58 ^b ±4,71	107,50 ^a ±1,85	187,04 ^b ±6,93	234,24 ^c ±6,20
Sr	289,67 ^a ±1,23	379,42 ^b ±14,13	468,41 ^c ±0,23	243,89 ^b ±2,57	423,09 ^c ±1,97	334,01 ^b ±2,95
Ba	260,18 ^a ±0,20	297,28 ^b ±11,36	495,90 ^c ±1,26	239,69 ^a ±2,43	368,35 ^c ±0,59	301,73 ^b ±4,40
As	2,36 ^b ±0,05	3,08 ^c ±0,16	1,41 ^a ±0,26	2,42 ^a ±0,26	2,04 ^{ab} ±0,03	1,92 ^b ±0,04
Li	2,64 ^a ±1,01	1,49 ^a ±0,28	1,68 ^a ±0,31	0,36 ^a ±0,30	4,67 ^c ±0,44	1,44 ^b ±0,20

Resultados dos valores médio ± desvio padrão ($n=3$). Linhas com letras diferentes para o mesmo elemento mineral indicam diferença significativa entre vinhos de mesma variedade.

De acordo com a Tabela 3.5 verificamos que o teor mineral das amostras de vinho é diferente para cada variedade de uva e de acordo com o percentual de desidratação aplicado. O macroelemento encontrado em maior concentração para os vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot foi o potássio, seguido de magnésio, sódio e cálcio. De acordo com Ribéreau-Gayon et al. (2006b) o potássio é o cátion encontrado em maior concentração em vinhos, com valores entre 0,5 e 2,0 g L⁻¹, sendo que vinhos tintos apresentam maiores valores que vinhos brancos devido a participação da casca no processo de elaboração destes vinhos. O

maior teor de potássio foi observado nas amostras de vinho CST30, CST40, MT30 e MT40, o que indica que além do efeito de concentração deste mineral nas uvas, conforme observado por Panceri et al. (2013), o maior teor de potássio nestas amostras também deve-se ao aumento da proporção casca/polpa causada pela perda de água da baga durante o processo de desidratação. Vinhos obtidos de uvas desidratadas pelo fungo *Botrytis cinerea* (podridão nobre) também apresentaram elevada concentração de potássio em relação aos vinhos obtidos de uvas que não foram desidratadas (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a). Considerando o teor de potássio dos mostos de uva, conforme apresentado por Panceri et al. (2013), e dos vinhos de ambas as variedades, verificamos que os vinhos apresentam menor teor de potássio que seus respectivos mostos. A redução de potássio nos vinhos está relacionada com o consumo deste elemento pelas leveduras durante o processo de fermentação e pela precipitação de sais como o bitartarato de potássio durante a estabilização dos vinhos (CORTÉS et al., 2010).

Os macroelementos cálcio, magnésio e sódio são provenientes principalmente do solo, e estão envolvidos na constituição da parede celular das plantas e, durante os processos tecnológicos influenciam na turbidez e precipitação de sais (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b; DOS SANTOS et al., 2010). A utilização de produtos enológicos, como clarificantes e estabilizantes, durante a vinificação, pode aumentar os níveis de sódio e cálcio dos vinhos (RIZZON; SALVADOR; MIELE, 2008). Para as amostras de vinho Cabernet Sauvignon os maiores valores de cálcio, sódio e magnésio foram observados na amostra CST40, enquanto que para a variedade Merlot maiores teores de sódio e cálcio foram encontrados na amostra MT30. Valores similares de cálcio foram observados por Álvarez et al. (2007) em estudo com vinhos fortificados espanhóis.

Dentre os microelementos, os vinhos Cabernet Sauvignon apresentaram maiores teores de rubídio ($2,35 - 3,59 \text{ mg L}^{-1}$), enquanto que para os vinhos Merlot o microelemento em maior concentração foi o manganês ($2,38 - 4,37 \text{ mg L}^{-1}$). Para os microelementos, zinco, manganês, ferro e rubídio, os vinhos obtidos de uvas desidratadas apresentaram concentração significativamente maiores ($p \leq 0,05$) que as amostras controle. Os microelementos são importantes constituintes dos vinhos pois estão envolvidos nos processos de oxidação, alteração de cor e na estabilidade dos vinhos (CATARINO; CURVELO-GARCIA; DE SOUZA, 2008). O maior teor destes elementos nas amostras de vinhos obtidas de uvas desidratadas deve-se provavelmente a difusão destes minerais das cascas para o vinho durante a maceração, visto que

estas amostras apresentaram maior relação sólido/líquido que as amostras controle (RIZZON; SALVADOR; MIELE, 2008).

A presença de metais nos vinhos deve-se principalmente às práticas agrícolas aplicadas na produção dos vinhedos, adição de produtos enológicos como clarificantes a base de bentonite, e contato com os recipientes de armazenamento como tanques de inox ou garrafas de vidro (CATARINO; CURVELO-GARCIA; DE SOUZA, 2008). De acordo com a Tabela 3.5, verifica-se que as amostras de vinhos CST30, CST40, MT30 e MT40 apresentaram maiores valores de metais que as amostras de vinho controle, sendo alumínio, estrôncio e bário os elementos com maiores teores para todas as amostras. O teor de estrôncio e alumínio observado nas amostras deste estudo foi menor do que os valores observados para vinhos *Fino* produzidos na Espanha na região de Montilla-Moriles, todavia o teor de bário foi maior (ÁLVAREZ et al., 2007). Assim como observado neste estudo, a concentração de estrôncio em vinhos fortificados produzidos no Douro (Portugal) também foi maior do que vinhos de mesa da mesma região (ALMEIDA; VASCONCELOS, 2003).

O teor de chumbo, cobre, níquel e cromo foi significativamente maior nas amostras de vinho Cabernet Sauvignon e Merlot obtidas de uvas desidratadas 40% (m/m), resultado este devido ao efeito de concentração causado pelo processo de desidratação das uvas (PANCERI et al., 2013). As concentrações dos elementos arsênio e lítio não apresentaram diferença significativa entre as amostras, ou foram menores nos vinhos obtidos de uvas desidratadas (com exceção da amostra MT30). Nos vinhos os elementos arsênio e lítio são oriundos dos produtos enológicos clarificantes ou provenientes do solo (CATARINO; CURVELO-GARCIA; DE SOUZA, 2008), como estes elementos foram identificados nos vinhos e não nos mostos de uva, conforme Panceri et al. (2013), sua concentração provavelmente pode ser justificada pela utilização de elemento clarificante durante a elaboração dos vinhos.

A concentração de minerais nas amostras de vinhos elaborados com uvas desidratadas foi maior do que o observado nos vinhos controle, e esses teores estão abaixo dos limites máximos estabelecidos pela legislação vitivinícola do MERCOSUL para Ca (300,0 mg L⁻¹ expresso em óxido de cálcio), Na (230,0 mg L⁻¹), Pb (0,30 mg L⁻¹), Cu (1,0 mg L⁻¹) e Zn (5,0 mg L⁻¹) (MERCOSUL, 2005).

As diferentes concentrações de elementos minerais observadas nas amostras de vinho podem ser justificadas pela concentração inicial destes elementos nas amostras de uvas utilizadas para o processo de

desidratação; pelo efeito do processo de desidratação das uvas, que resultou em aumento do teor de minerais do mosto (PANCERI et al., 2013); e, pelo processo de elaboração dos vinhos, onde o tempo de fermentação alcoólica e de fermentação malolática dos vinhos elaborados com uvas desidratadas foi maior do que o tempo de fermentação dos vinhos controle, conseqüentemente estas amostras ficaram maior tempo em contato com a superfície dos tanques de fermentação.

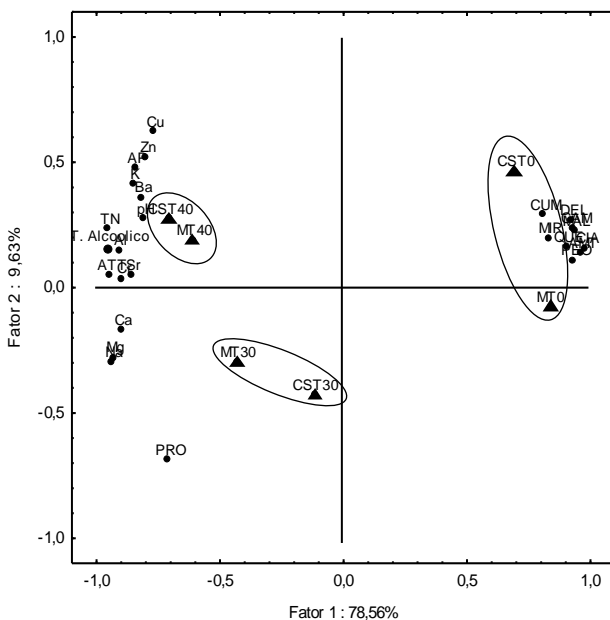
3.7 Análise de componentes principais

A partir dos resultados de composição fenólica, atividade antioxidante e teor mineral foi realizada uma análise estatística multivariada, através da análise de componentes principais (ACP), para verificar a influência da desidratação na composição química das amostras de vinho Cabernet Sauvignon e Merlot. O nível de correlação entre as variáveis estudadas foi verificado por meio da análise fatorial dos dados. A análise fatorial demonstrou que as variáveis que contribuíram significativamente para a separação das amostras ($>0,70$), em relação ao primeiro componente, foram: teor alcoólico, pH, acidez total, antocianinas monoméricas totais (AMT), antocianinas poliméricas (AP), tonalidade da cor (TN), compostos fenólicos individuais (ácidos protocateico e *p*-cumárico, miricetina, quercetina, campferol e, malvidina, delphinidina, cianidina e peonidina-3monoglicosídeo) e os elementos minerais (Na, Mg, K, Ca, Zn, Cu, Al, Cr, Sr e Ba) totalizando 25 variáveis. A Figura 3.3 apresenta o resultado da análise de componentes principais realizado com os resultados significativos da composição química dos vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot obtidos de uvas desidratadas 30 e 40% (m/m).

A ACP mostra que os vinhos foram separados em duas funções (Fator 1 x Fator 2) que explicam 88,19% da variabilidade dos resultados. Como podemos notar os vinhos foram separados pelo Fator 1 de acordo com o percentual de desidratação aplicado às uvas, o qual explica 78,56% da variabilidade dos dados e separa as amostras em três grupos. Nota-se que as amostras de vinho controle (CST0, MT0) ficaram localizadas positivamente, e apresentam correlação com o teor de antocianinas monoméricas totais e individuais. As amostras de vinho elaboradas a partir de uvas desidratadas 30 e 40% (m/m) ficaram negativamente localizadas, sendo que os vinhos produzidos com uvas desidratadas 40% (CST40 e MT40) estão correlacionados com os

resultados de acidez total, pH, teor alcoólico, antocianinas poliméricas, tonalidade da cor, e elementos minerais como potássio, cobre, zinco e bário. Enquanto as amostras de vinhos elaborados com uvas desidratadas 30% (CS30 e MT30) ficaram relacionadas com os resultados de magnésio, sódio e cálcio e ácido protocateico. A análise de componentes principais evidencia que o processo de desidratação e o percentual de desidratação aplicado às uvas Cabernet Sauvignon e Merlot influenciaram diretamente a composição química dos vinhos elaborados, originando produtos diferenciados.

Figura 3.3 - Análise de componentes principais realizada com os resultados significativos da composição química de vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot elaborados a partir de uvas desidratadas em diferentes percentuais. Teor alcoólico, pH, acidez total, AMT, AP, TN, compostos fenólicos individuais (ácidos protocateico e *p*-cumárico, miricetina, quercetina, campferol e, malvidina, delfinidina, cianidina e peonidina-3monoglicosídeo) e elementos minerais (Na, Mg, K, Ca, Zn, Cu, Al, Cr, Sr e Ba).



4. Conclusões

A caracterização de vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot elaborados a partir de uvas desidratadas mostrou que o percentual de desidratação influencia diretamente na composição química, na cinética de fermentação e na atividade antioxidante *in vitro* das amostras, resultando na elaboração de vinhos diferenciados. O efeito do processo de desidratação das uvas resultou na elaboração de vinhos com teor alcoólico entre 14,17 e 17,53% em volume, classificando-os como vinhos licorosos. O teor de compostos fenólicos totais, foi maior nos vinhos elaborados a partir de uvas desidratadas 30 e 40% (m/m), o que resultou em vinhos com elevada capacidade antioxidante, exceto para amostra CST40. O vinho Merlot elaborado com uva desidratada 40% (m/m), e o vinho Cabernet Sauvignon, elaborado com uva desidratada 30% (m/m), apresentaram os maiores teores de polifenóis totais (1588,50 - 1533,31 mg L⁻¹ ácido gálico) e atividade antioxidante (5,29 – 6,01 mMol TEAC L⁻¹). A desidratação das uvas influenciou a concentração de elementos minerais nos vinhos, sendo que os vinhos elaborados com estas uvas apresentaram concentrações significativamente maiores de macroelementos, microelementos e metais, em relação aos vinhos controle, sendo o potássio o elemento em maior concentração (1002,91-1696,10 mg L⁻¹). A análise de componentes principais separou as amostras de vinho em três blocos, conforme o percentual de desidratação aplicado nas uvas, evidenciando que o processo de desidratação em ambiente controlado influencia a composição química dos vinhos, originando produtos diferenciados.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPESC pelo apoio financeiro, e à Vinícola Panzeri Ltda pela desidratação das uvas e elaboração das amostras de vinho.

CONSIDERAÇÕES GERAIS

A desidratação em ambiente controlado modificou significativamente a composição das uvas e dos vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot. Durante a desidratação das uvas observou-se diminuição da atividade de água e o aumento do teor de sólidos solúveis totais e acidez total. As amostras de uva desidratadas 30 e 40% (m/m) apresentaram aumento no teor de compostos fenólicos individuais, principalmente nos flavanóis, flavonóis e estilbenos, resultando em mostos com maior atividade antioxidante *in vitro*, em relação às uvas controle. O efeito da perda de água das uvas influenciou o teor de minerais dos mostos gerando aumento no teor de macroelementos, microelementos e metais.

A caracterização dos vinhos elaborados a partir de uvas Cabernet Sauvignon e Merlot desidratadas 30 e 40% (m/m) mostra que diferentes percentuais de desidratação influenciam diretamente na composição química, na cinética de fermentação e na atividade antioxidante *in vitro* dos vinhos. Os vinhos obtidos de uvas desidratadas apresentaram alto teor de compostos fenólicos totais e individuais, proporcionando vinhos com elevada atividade antioxidante, exceto para a amostra CST40. O vinho Merlot, elaborado com uva desidratada 40% (m/m), e o vinho Cabernet Sauvignon, elaborado com uva desidratada 30% (m/m), apresentaram os maiores teores de polifenóis totais (1588,50 - 1533,31 mg L⁻¹ ácido gálico) e atividade antioxidante (5,29 – 6,01 mMol TEAC L⁻¹). A composição elementar dos vinhos foi influenciada pela variedade da uva e pelo processo de desidratação, sendo que os vinhos obtidos de uvas desidratadas apresentaram maior teores de macroelementos, microelementos e metais que os vinhos controle.

Esses resultados indicam que a desidratação das uvas proporciona a elaboração de vinhos diferenciados e com características químicas distintas. Tendo em vista que a utilização do processo de desidratação de uvas em ambiente controlado, para elaboração de vinhos diferenciados, é inédita no Brasil, os resultados desta pesquisa fornecem suporte científico para avanços importantes na indústria vinícola brasileira, visto que a utilização deste processo pré-fermentativo torna-se um diferencial competitivo para o setor.

Considerando que a utilização do processo de desidratação em ambiente controlado é uma técnica recente no setor vitivinícola catarinense, recomenda-se que novos estudos sejam realizados para

verificar o efeito deste processo de desidratação na composição nitrogenada de uvas e vinhos e sua influência sobre o perfil volátil dos vinhos elaborados a partir de uvas desidratadas. Sugere-se ainda pesquisas com outras variedades de uvas, e o monitoramento dos vinhos elaborados com uvas desidratadas durante o período de armazenamento em garrafa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, H.; CHARPENTIER, C. Biochemical aspects of stuck and sluggish fermentation in grape must. **Journal of Industrial Journal of Agriculture and Food Chemistry biology & Biotechnology**, v.20, p.20-27, 1998.

ALMEIDA, C.M.R.; VASCONCELOS, M.T.S.D. Multi-Element composition and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of wines and their potentialities as fingerprints of wine provenance. **Ciência Técnica Vitivinícola**, v. 18(1), p. 15-27, 2003.

ÁLVAREZ, M.; MORENO, I. M.; JOS, A. M.; CAMEÁN, A. M.; GONZÁLEZ, A. G. Study of mineral profile of Montilla-Moriles “fino” wines using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry methods. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.20, p.391-395, 2007.

ANASTASIADI, M.; PRATSINIS, H.; KLETSAS, D.; SKALTSOUNIS, A.L.; HAROUTOUNIAN, S.A. Bioactive non-coloured polyphenols content of grapes, wines and vinification by-products: Evaluation of the antioxidant activities of their extracts. **Food Research International**, v. 43, p. 805–813, 2010.

ANGELO, P.M.; JORGE, N. **Compostos fenólicos em alimentos: Uma breve revisão**. Rev Inst Adolfo Lutz, v.66, n.1, p.232-240, 2007.

ARCARI, G. S.; CHAVES, S. E.; VANDERLINDE, R.; ROSIER, P.J.; BORDIGNON-LUIZ, T. M. Brazilian fortified wines: Chemical composition, chromatic properties and antioxidant activity. **Food Research International**, v.53, p.164-173, 2013.

ARNOUS A.; MAKRIS, D.P.; KEFALAS, P. Effect of principal polyphenolic components in relation to antioxidant characteristics of aged red wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, p.5736-5742, 2001.

- ARNOUS, A.; MAKRIS, D.P.; KEFALAS, P. Correlation of pigment and flavanol content wine antioxidant properties in selected aged regional wines from Greece. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.15, p.655-665, 2002.
- BARBANTI, D.; MORA, B.; FERRARINI, R.; TORNIELLI, G.B.; CIPRIANI, M. Effect of various thermo-hygrometric conditions on the withering kinetics of grapes used for the production of Amarone and Recioto wines. **Journal of Food Engineering**, v.85, p.350-358, 2008.
- BARNWAL, P.; TIWARI, G.N. Grape drying by using hybrid photovoltaic-thermal (PV/T) greenhouse dryer: An experimental study. **Solar Energy**, v.82, p.1131-1144, 2008.
- BELLINCONTRO, A.; DE SANTIS, D.; BOTONDI, R.; VILLA, I.; MENCARELLI, F. Different postharvest dehydration rates affect quality characteristics and volatile compounds of Malvasia, Trebbiano and Sangiovese grapes for wine production. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.84, p.1791-1800, 2004.
- BENZIE, I.F.F.; STRAIN J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: the FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, v.239, p.70–76, 1996.
- BINDON, K.; VARELA, C.; KENNEDY, J.; HOLT, H.; HERDERICH, M. Relationships between harvest time and wine composition in *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon 1. Grape and wine chemistry. **Food Chemistry**, v.138, p.1696-1705, 2013.
- BOAVENTURA, B.C.B.; MURAKAMI, A.N.N.; PRUDÊNCIO, E.S.; MARASCHIN, M.; MURAKAMI, F.S.; AMANTE, E.R.; AMBONI, R.D.M.C. Enhancement of bioactive compounds content and antioxidant activity of aqueous extract of mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) through freeze concentration technology. **Food Research International**, v.53, p.686-692, 2013.
- BONGHI, C.; RIZZINI, F.M.; GAMBUTIB, A.; MOIOB, L.; CHKAIBANC, L.; TONUTTIC, P. Phenol compound metabolism and gene expression in the skin of wine grape (*Vitis vinifera* L.) berries subjected to partial postharvest dehydration. **Postharvest Biology and Technology**, v.67, p.102-109, 2012.

BONGIOLATTI, N. **Il vigneto valtellinese**. Indagine sui vitigni presenti. Fondazione Fojanini di Studi Superiori, Sondrio, Tip. Bettini, 2001.

BRASIL (1988). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Portaria n. 229 de 25 de outubro de 1988. **Aprova as Normas referentes à Complementação dos Padrões de Identidade e Qualidade do Vinho**. D.O.U., Brasília, 31 out., 1988.

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

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

BURIN, V.M.; ARCARI, S.G.; COSTA, L.L.F.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Determination of Some Phenolic Compounds in Red Wine by RP-HPLC: Method Development and Validation. **Journal of Chromatographic Science**, v.49, p.647-651, 2011a.

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.193-1938, 2011b.

BURIN, V. M.; FALCÃO, L.D.; CHAVES, E.S.; GRIS, E.F.; PRETIL, L.F.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Phenolic composition, colour, antioxidant activity and mineral profile of Cabernet Sauvignon wines. **International Journal of Food Science and Technology**, v.45, p.1505-1512, 2010.

CANADA ICEWINE CULTURE. About Icewine, Icewine Production. Disponível em <http://canadawine.org/?page_id=222>. Acesso 26 janeiro 2014.

- CANTINE ALDEGHERI. Photo Gallety. Disponível em <<http://www.cantinealdegheri.it/user/photogallery.php>>. Acesso 26 janeiro 2014.
- CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNANDEZ, M.L.; PAEZ-HERNANDEZ, M.E.; RODRIGUEZ, J.A.; GALAN-VIDAL, C.A. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v.113, p.859-871, 2009.
- CASTIÑEIRA, A.; PEÑA, R. M.; HERRERO, C.; GARCÍA-MARTÍN, S. Analysis of organic acids in wine by capillary electrophoresis with direct UV detection. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.15, p.319-331, 2002.
- CASTIÑEIRA, M.M.G.; BRANDT, R.; JAKUBOWSKI, N.; ANDERSSON, J.T. Changes of the Metal Composition in German White Wines through the Winemaking Process. A Study of 63 Elements by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p.2953-2961, 2004.
- CATARINO, S.; CURVELO-GARCIA, A. S.; DE SOUSA, R.B. Measurements of contaminant elements of wines by inductively coupled plasma-mass spectrometry: a comparison of two calibration approaches. **Talanta**, v.70, p.1073-1080, 2006.
- CATARINO, S.; CURVELO-GARCIA; A. S.; DE SOUSA, R.B. Revision: Contaminant elements in wines. **Science and Viticulture Technique**, v. 23, n.1, p.3-19, 2008.
- 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, 2011.
- CELOTTI, E.; FERRARINI, R.; ZIRONI, R.; CONTE, L.S. Resveratrol content of some wines obtained from dried Valpolicella grapes: Recioto and Amarone. **Journal of Chromatography A**, v.730, p.47-52, 1996.

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

CIMINO, F.; SULFARO, V.; TROMBETTA, D.; SAIJA, A.; TOMAINO, A. Radicals-cavenging capacity of several Italian red wines. **Food Chemistry**, v.103, p.75-81, 2007.

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

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

COETZEE, P.P.; STEFFENS, F.E.; EISELEN, R.J.; AUGUSTYN, O.P.; ALCAEN, L.; VANHAECKE, F. Multi-element analysis of South African wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin. **Journal of agricultural and Food Chemistry**, v.53, p.5060-5066, 2005.

CONSORZIO TUTELA VINI DI VALTELLINA, CCIAA di Sondrio, Provincia di Sondrio e Regione Lombardia, Atti del convegno Internazionale sul vitigno Nebbiolo “**Nebbiolo Grapes**”, Sondrio, gennaio 2004.

CONSORZIO VINI VALTELLINA. Lo Sforzato. Disponível em <http://www.consorziovinivaltellina.com/Lo_Sforzato.html>. Acesso 26 janeiro 2014.

- CORTÉS, S.; SALGADO, J.M.; RIVAS, B.; TORRADO, A.M., DOMÍNGUEZ, J.M. Fermentation cinetics and chemical characterisation of vino tostado, a traditional sweet wine from Galicia (NW Spain). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.90, p.121-131, 2010.
- COSTANTINI, V.; BELLINCONTRO, A.; DE SANTIS, D.; BOTONDI, R.; MENCARELLI, F. Metabolic Changes of Malvasia Grapes for Wine Production during Postharvest Drying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p.3334-3340, 2006.
- DALL'ASTA, C.; CIRLINI, M.; MORINI, E.; GALAVERNA G. Brand-dependent volatile fingerprinting of Italian wines from Valpolicella. **Journal of Chromatography A**, v.1218, p.7557-7565, 2011.
- DARIAS-MARTÍN, J.; MARTÍN-LUIS, B.; CARRILLO-LÓPEZ, M.; LAMUELA-RAVENTÓS, R.; DÍAZ-ROMERO, C.; BOULTON, R. Effect of Caffeic Acid on the Color of Red Wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p.2062-2067, 2002.
- DE ROSA, T. **Tecnologia dei Vini Liquorosi e da Dessert**, Brescia-ITA: AEB, p. 202, 1987.
- DEL ÁLAMO, M.; NEVARES, I.; GALLEGO, L.; MARTIN, C.; MERINO, S. Aging markers from bottled red wine aged with chips, staves and barrels. **Analytica Chimica Acta**, v.62, n.1, p.86-99, 2008.
- DO PRADO, A.C.P; MANION, B.A.; SEETHARAMAN, K.; DESCHAMPS, F.C.; ARELLANO, D.B.; BLOCK, J.N. Relationship between antioxidant properties and chemical composition of the oil and the shell of pecan nuts [*Carya illinoensis* (Wangenh) C. Koch]. **Industrial Crops and Products**, v.45, p.64-73, 2013.
- DOMAINE JEAN BOURDY. Nos Vins – Vin de Paille. Disponível em <<http://www.cavesjeanbourdy.com/page20.html>>. Acesso 26 janeiro 2014.

DOS SANTOS, C.E.I.; DA SILVA, L.R.M.; BOUFLEUR, L. A.; DEBASTIANI, R., STEFENON, C.A.; AMARAL, L.; YONEAMA, M.L.; DIAS, J.F. Elemental characterisation of Cabernet Sauvignon wines using Particle-Induced X-ray Emission (PIXE). **Food Chemistry**, v.121, p.244-250, 2010.

ESCOBAL, A.; IRIONDO, C.; LABORRA, C.; ELEJALDE, E.; GONZALEZ, I. Determination of acids and volatile compounds in red Txakoli wine by high-performance liquid chromatography and gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v.823, p.340-354, 1998.

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

FALCHI, M.; BERTELLI, A.; LO SCALZO, R.; MORASSUT, M.; MORELLI, R. Comparison of cardioprotective abilities between the flesh and skin of grapes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p.6613-6622, 2006.

FENNEMA, O. R.; POWRIE, W. D.; MARTH, E. H. **Low temperature preservation of foods and living matter**. New York: Marcel Dekker INC, 1973.

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

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

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

- FIGUEIREDO-GONZÁLEZ, M.; CANCHO-GRANDE, B.; SIMAL-GÁNDARA, J. Effects on colour and phenolic composition of sugar concentration processes in dried on or dried-off- vine grapes and their aged or not natural sweet wines. **Trends in Food Science & Technology**, v.31, p.36–54, 2013.
- FLANZY, C. (Coord) et al. **Enología: fundamentos científicos y tecnológicos**. Madrid: Mundi Prensa, 2000.
- FLANZY, M.; AUBERT, S. **Évaluation des Composés Phénoliques des Vins Blancs**. Annales Technologie Agricole, v.18, p.27-44, 1969.
- FRANKEL, E.N.; BOSANEK, C.A.; MEYER, A.S.; SILLIMAN, K.; KIRK, L.L. Commercial Grape Juices Inhibit the in Vitro Oxidation of Human Low-Density Lipoproteins. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.46, p.834-838, 1998.
- GALGANO, F.; FAVATI, F.; CARUSO, M.; SCARPA, T.; PALMA, A. Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. **LWT – Food Science and Technology**, v.41, p.1808-1815, 2008.
- GARCÍA-MARINO, M.; ESCUDERO-GILETE, M.L.; ESCRIBANO-BAILÓN, M.T.; GONZÁLEZ-MIRET, M.L.; RIVAS-GONZALO, J.C.; HEREDIA, F.J. Colorimetric study of the interactions between different families of red wine pigments using transmittance and reflectance measurements. **Food Research International**, v.50, p.20-30, 2013.
- GARRIDO, J.; BORGES, F. Wine and grape polyphenols - A chemical perspective, **Food Research International**, v.54, p.1844-1858, 2013.
- GHISELLI, A.; NARDINI, M.; BALDI, A.; SCACCINI, C. Antioxidant activity of different phenolic fraction separated from Italian red wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, p.361-367, 1998.
- GIUSTI, M.; SAONA-RODRIGUEZ, L. E.; WROLSTAD, R. E. Molar absorptivity and color characteristics of acylated and non-acylated pelargonidin-based anthocyanins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.47, p.4631-4637, 1999.

GIUSTI, M.; WROLSTAD, R.E. **Anthocyanins: characterization and measurement with UV-visible spectroscopy**, F1.2.1-13. In: Wrolstad, R.E. Current protocols in food analytical chemistry. New York: John Wiley & Sons Inc., 2001.

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

GLORIES, Y. **Recherches sur la matière colorante des vins rouges**. Bulletin de la Societe Chimique, v.9, p.2649-2652, 1978.

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

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

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

GRIS, E. F.; MATTIVI, F.; FERREIRA, E.A.; VRHOVSEK, U.; FILHO, D.W.; PEDROSA, R.C.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Stilbenes and Tyrosol as Target Compounds in the Assessment of Antioxidant and Hypolipidemic Activity of Vitis vinifera Red Wines from Southern Brazil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.59, p.7954-7961, 2011b.

GRIS, E.F.; FERREIRA, E.A.; FALCÃO, L.D.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Caffeic acid copigmentation of anthocyanins from Cabernet Sauvignon grape extracts in model systems. **Food Chemistry**, v.100, p.1289-1296, 2007.

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

JACKSON, R. S. **Wine Science – Principles and Applications**.

London, UK. 3ed. Academic Press, 2008, 789p.

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

JORF - Décret n° 2011-1189 du 23 septembre 2011 relatif à l'appellation d'origine contrôlée « Côtes du Jura - JORF n°0224 du 27 septembre 2011 page 16287 texte n° 37, 2011.

KIM, Y.K.; GUO, Q.; PACKER, L. Free radical scavenging activity of red ginseng aqueous extracts. **Toxicology**, v.172, p.149-156, 2002.

KONG, J.M.; CHIA, L.S.; GOH, N.K.; BROUILLARD, R. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**, v.65, p.923-933, 2003.

KNOLL, C.; FRITSCH, S.; SCHNELL, S.; GROSSMANN, M.; RAUHUT, D.; TOIT, M. Influence of pH and ethanol on malolactic fermentation and volatile aroma compound composition in white wines. **LWT - Food Science and Technology**, v.44, p.2077-2086, 2011.

LEE, S.J.; UMANO, K.; SHIBAMOTO, T.; LEE, K.G. Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties. **Food Chemistry**, v.91, n.1, p.131-7, 2005.

LEVENGOOD, J.; BOULTON, R. The Variation in the Color due to Copigmentation in Young Cabernet Sauvignon Wines. In: **Red Wine Color**. American Chemical Society: Washington, p.314, 2004.

LI, Z.; PAN, Q.; JIN, Z.; MU, L.; DUAN, C. Comparison on phenolic compounds in *Vitis vinifera* cv. Cabernet Sauvignon wines from five wine-growing regions in China. **Food Chemistry**, v.125, p.77-83, 2011

LOIZZO, M.R.; BONESI, M.; DI LECCE, G.; BOSELLI, E.; TUNDIS, R.; PUGLIESE, A.; MENICHINI, F.; FREGA, N.G. Phenolics, Aroma Profile, and In Vitro Antioxidant Activity of Italian Dessert Passito Wine from Saracena (Italy). **Journal of Food Science**, v.78, n.5, p.703-708, 2013.

LÓPEZ DE LERMA, N.; MORENO, J.; PEINADO, R. A. Determination of the Optimum Sun-Drying Time for *Vitis vinifera* L. cv. Tempranillo Grapes by E-nose Analysis and Characterization of Their Volatile Composition. **Food and Bioprocess Technology**, p.1935-5130, 2013.

MAKRIS, D.P.; KALLITHRAKAB, S.; KEFALAS, P. Flavonols in grapes, grape products and wines: Burden, profile and influential parameters. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.19, p.396-404, 2006.

MAISONNAVE, P.; SANCHEZ, I.; MOINE, V.; DEQUIN, S.; GALEOTE, V. Stuck fermentation: Development of a synthetic stuck wine and study of a restart procedure. **International Journal of Food Microbiology**, v.163, p.239-247, 2013.

MALONAVÁ, S.; MONTELONGO, F.J.G.; PÉREZ, J.P.; RODRÍGUEZ-DELGADO, M.A. Optimisation of sample preparation for the determination of trans-resveratrol and other polyphenolic compounds in wines by high performance liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v.428, p.245-253, 2001.

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

MASKAN, A.; KAYA, S.; MASKAN, M. Hot air and sun drying of grape leather (pestil). **Journal of Food Engineering**, v.54, p.81-88, 2002.

MATEUS, N.; SILVA, A.M.S.; RIVAS-GONZALO, J.C.; SANTOS-BUELGA, C.; FREITAS, V. A new class of blue anthocyanins-derived pigments isolated from red wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p.1919-1923, 2003.

MATO, I.; SUÁREZ-LUQUE, S.; HUIDOBRO, J. F. Simple determination of main organic acids in grape juice and wine by using capillary zone electrophoresis with direct UV detection. **Food Chemistry**, v.102, p.104-112, 2007.

- MAZZA, G. Anthocyanins in grapes and grapes products. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.35, p.341-371, 1995.
- MENCARELLI, F.; BELLINCONTRO, A.; NICOLETTI, I.; CIRILLI, M.; MULEO, R.; CORRADINI, D. Chemical and Biochemical Change of Healthy Phenolic Fractions in Wine grape by Means of Postharvest Dehydration. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.58, p.7557-7564, 2010.
- MERCOSUL. Resolução 45/1996 do GMC. **Regulamento Vitivinícola do Mercosul**. In: Ibravin. Legislação vitivinícola. Bento Gonçalves: Ibravin, 2002.
- MILLOUR, S.; NOEL, L.; KADAR, A.; CHEKRI, R.; VASTEL, C.; GUÉRIN, T. Simultaneous analysis of 21 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed-veesse microwave digestion: Method validation. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.24, p.111-120, 2011.
- MONAGAS, M.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; BARTOLOME, B. Evolution of the phenolic content of red wines from *Vitis vinifera* L. during ageing in bottle. **Food Chemistry**, v.95, p.405-412, 2006.
- MORENO, J.; PEINADO, J.; PEINADO, R. A. Antioxidant activity of musts from Pedro Ximénez grapes subjected to off-vine drying process. **Food Chemistry**, v.104, p.224-228, 2007.
- MORENO, J.J.; CERPA-CALDERÓN, F.; COHEN, S.D.; FANG, Y.; QIAN, M.; KENNEDY, J.A. Effect of postharvest dehydration on the composition of Pinot Noir grapes (*Vitis vinifera* L.) and wine. **Food Chemistry**, v.109, p.755-762, 2008.
- MORENO-ARRIBAS, M. V.; POLO, M. C. **Wine Chemistry and Biochemistry**. Springer Science, New York, USA, 2009.
- OIV. Office International de la Vigne et du Vin. **Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis**. Ed. 2012, v. 1-2, Paris, 2012.

ORLIC, S.; ARROYO-LOPEZ, F. N.; HUIC-BABIC, K.; LUCILLA, I.; QUEROL, A.; BARRIO, E. A comparative study of the wine fermentation performance of *Saccharomyces paradoxus* under different nitrogen concentrations and glucose fructose ratios. **Journal of Applied Microbiology**, v.108, p.73-80, 2010.

PAGLIARINI, E.; TOMASELLI, N.; BRENNA, O.V. Study on sensory and composition changes in Italian Amarone Valpolicella red wine during aging. **Journal of Sensory Studies**, v.19, n.5, p.422-432, 2004.

PANCERI, C.P.; GOMES, T.M.; DE GOES, J.S.; BORGES, D.L.G.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Effect of dehydration process on mineral content, phenolic compounds and antioxidant activity of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes. *Food Research International*, v.54, p.1343-1350, 2013.

PANEQUE, P.; ÁLVAREZ-SOTOMAYOR, M. T.; CLAVIJO, A.; GÓMEZ, I. A. Metal content in southern Spain wines and their classification according to origin and ageing. **Microchemical Journal**, v.94, p.175-179, 2010.

PANGAVHANE, D.R.; SAWHNEY, R.L. Review of research and development work on solar dryers for grape drying. **Energy Conversion and Management**, v.43, p.45-61, 2002.

PARONETTO, L. **Polifenoli e tecnica enologica**. Selepress: Milan, p.101-132, 1977.

PERES, R. G.; MORAES, E. P.; MICKE, G. A.; TONIN, F. G.; TAVARES, M. F. M.; RODRIGUEZ AMAYA, D. B. Rapid method for the determination of organic acids in wine by capillary electrophoresis with indirect UV detection. **Food Control**, v.20, p.548-552, 2009.

PORGALI, E.; BÜYÜKTUNCEL, E. Determination of phenolic composition and antioxidant capacity of native red wines by high performance liquid chromatography and spectrophotometric methods. **Food Research International**, v.45, p.145-154, 2012.

PUÉRTOLAS, E.; SALDAÑA, G.; CONDÓN, S.; ÁLVAREZ, I.; RASO, J. Evolution of polyphenolic compounds in red wine from

Cabernet Sauvignon grapes processed by pulsed electric fields during aging in bottle. **Food Chemistry**, v.119, p.1063-1070, 2010.

RAZA, H.; JOHN, A. In vitro protection of reactive oxygen species-induced degradation of lipids, proteins and 2-deoxyribose by tea catechins. **Food Chemistry**, v.45, p.1814-1820, 2007.

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

REVILLA, I.; PÉREZ-MAGARIÑO, S.; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, M.L.; BELTRÁN, S. Identification of anthocyanin derivatives in grape skin extracts and red wines by liquid chromatography with diode array and mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v.847, p.83-90, 1999.

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

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

RIVERO-PÉREZ, D.M.; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, M.L.; ORTEGA-HERÁS, M.; MUÑIZ, P. Antioxidant potential of single-variety red wines aged in the barrel and in the bottle. **Food Chemistry**, v.111, p.957-964, 2007.

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

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Concentração de ácido tartárico dos vinhos da Serra Gaúcha. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.31, n.5, p.893-895, 2001.

RIZZON, L.A.; SALVADOR, M.B.G.; MIELE, A. Teores de cátions dos vinhos da Serra Gaúcha. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.28, n.3, p.635-641, 2008.

SÁENZ-NAVAJAS, M.P.; TENA, M.T.; FERNÁNDEZ-ZURBANO, P. Study of hydroxycinnamic acids and malvidin 3-monoglucoside derivatives using capillary zone electrophoresis and ultra-performance liquid chromatography. **Food Chemistry**, v.115, p.766-774, 2009.

SALES, M.G.F.; AMARAL, C.E.L.; MATOS, C.M.D. Determination of tartaric acid in wines by FIA with tubular tartrateselective electrodes. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.369, p.446-450, 2001.

SAMARANAYAKA, G.P.A.; LI-CHAN, C.Y.E. Food-derived peptidic antioxidants: A review of their production, assessment, and potential applications. **Jornal of Functional Foods**, v.3, p.229-254, 2011.

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

SERRATOSA, M.P.; LOPEZ-TOLEDANO, A.; MILLAN, C.; MEDINA, M.; MERIDA, J. Changes of ochratoxin A in grapes inoculated with *Aspergillus carbonarius* and subjected to chamber-drying under controlled conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58, n.22, p.11907-11912, 2010.

SETKOVA, L.; RISTICEVIC, S.; PAWLISZYN, J. Rapid headspace solid-phase microextraction-gas chromatographic–time-of-flight mass spectrometric method for qualitative profiling of ice wine volatile fraction II: Classification of Canadian and Czech ice wines using statistical evaluation of the data. **Journal of Chromatography A**, v.1147, p.224-240, 2007.

SHARMA, A.K.; ADULSE, P.G. **Raisin production in India**. NRC for Grapes, Pune, 2007.

SIMÕES, C.M.O.; SCHENKEL, E.P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L.A.; PETROVICK, P.R. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 2. Ed. Rev. Porto Alegre/Florianópolis: Ed. UFRGS, UFSC, p.323-354, 2000.

SINGLETARY, K.W.; STANSBURY, M.J.; GIUSTI, M.; VAN BREEMEN, R.B.; WALLIG, M.; RIMANDO, A. Inhibition of Mammary Tumorigenesis by Concord Grape Juice Constituents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p 7280-7286, 2003.

SINGLETON, V.L.; ROSSI, J.A. Colourimetry of total phenolics with phosphomolibdicphosphotungsticacid reagent. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.16, p.144-158, 1965.

SOARES, S.E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v.15, n.1, p.71-81, 2002.

SUBDENA, R.E.; HUSNIKA, J.I.; VAN TWESTB, R.; VAN DER MERWEC, G.; VAN VUURENC, H.J.J. Autochthonous microbial population in a Niagara Peninsula icewine must. **Food Research International**, v. 36, p.747-751, 2003.

SUZZI, G.; TOFALO R.; ZAPPAROLI G.; DELLAGLIO F.; TORRIONI S. An eco-enological study of Saccharomyces strains from Recioto and Amarone wines of Valpolicella [Veneto]. **Industrie delle Bevande**, v.28, n.163, p.503-508, 1999.

TOALDO, M.I.; FOGOLARI, O.; PIMENTEL.; C.G.; DE GOIS, S.J.; BORGES, G.L.D.; CALIARI, V.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Effect of grape seeds on the polyphenol bioactive content and elemental composition by ICP-MS of grape juices from Vitis labrusca L. **LWT - Food Science and Technology**, v.53, p.1-8, 2013.

TOSI, E.; FEDRIZZI, B.; AZZOLINI, M.; FINATO, F.; SIMONATO, B.; ZAPPAROLI, G. Effects of noble rot on must composition and aroma profile of Amarone wine produced by the traditional grape withering protocol. **Food Chemistry**, v.130, p.370-375, 2012.

TURFAN, Ö.; TÜRKYILMAZ, M.; YEMIS, O.; ÖZKAN, M. Anthocyanin and colour changes during processing of pomegranate (*Punica granatum* L., cv. Hicaznar) juice from sacs and whole fruit. **Food Chemistry**, v.129, p.1644-1651, 2011.

VALERO, A.; MARÍN, S.; RAMOS, A.J.; SANCHIS, V. Survey: Ochratoxin A in European special wines. **Food Chemistry**, v.108, p.593-599, 2008.

VANDERHAEGEN, B.; NEVEN, H.; VERACHTERT, H.; DERDELINCKX, G. The chemistry of beer aging – a critical review. **Food Chemistry**, v.95, p.357-381, 2006.

VERSARI, A.; PARPINELLO, G.P.; TORNIELLI, G.B.; FERRARINI, R.; GIULIVO, C. Stilbene Compounds and Stilbene Synthase Expression during Ripening, Wilting, and UV Treatment in Grape cv. Corvina. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, p.5531-5536, 2001.

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

VILLAÑO, D.; FERNÁNDEZ-PACHÓN, M.S.; TRONCOSO, A.M.; GARCÍA-PARRILLA, M.C. Comparison of antioxidant activity of wine phenolic compounds and metabolites in vitro. **Analytica Chimica Acta**, v.538, p.391-398, 2005.

VILLAÑO, D.; FERNÁNDEZ-PACHÓN, M.S.; TRONCOSO, A.M.; GARCÍA-PARRILLA, M.C. Influence of enological practices on the antioxidant activity of wines. **Food Chemistry**, v.95, p.394-404, 2006.

WANG, J.; HO, L.; ZHAO, Z.; SEROR, I.; HUMALA, N.; DICKSTEIN, D. L.; THIYAGARAJAN, M.; PERCIVAL, S.S.; TALCOTT, S.T.; PASINETTI, G.M. Moderate consumption of Cabernet sauvignon attenuates A β neuropathology in a mouse model of Alzheimer's disease. **The FASEB Journal**, v.20, p.2315-2320, 2006.

- WATERHOUSE, A.T., Determination of Total Phenolics. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**, v.11.1(8), 2002.
- WELKE, J. E.; MANFROI, V.; ZANUS, M.; LAZAROTTO, M.; ZINI, C.A. Characterization of the volatile profile of Brazilian Merlot wines through comprehensive two dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v.1226, p.124-139, 2012.
- ZAMBONI, A.; MINOIA, L.; FERRARINI, A.; TORNIELLI, G.B.; ZAGO, E.; DELLEDONNE, M.; PEZZOTTI, M. Molecular analysis of post-harvest withering in grape by AFLP transcriptional profiling. **Journal of Experimental Botany**, v.59, n.15, p.4145-4159, 2008.
- ZAPPAROLI, G.; TOSI, E.; AZZOLINI, M.; VAGNOLI, P.; KRIEGER, S. Bacterial Inoculation Strategies for the Achievement of Malolactic Fermentation in High-alcohol Wines. **South African Journal for Enology and Viticulture**, vol. 30, n. 1, p. 49-55, 2009.
- ZHENG, Y.J.; DUAN, Y.T.; ZHANG, Y.F.; PAN, K.H.; LI, J.M.; HUANG, W.D. Determination of Organic Acids in Red Wine and Must on Only One RP-LC-Column Directly After Sample Dilution and Filtration. **Chromatographia**, v.69, Full Short Communication, 2009.
- ZOTOU, A; LOUKOU, Z; KARAVA, O. Method development for the determination of seven organic acids in wines by reversed-phase high performance liquid chromatography. **Chromatographia Germany**, v.60, p.39-44, 2004.