

Saionara Sartor

**CARACTERIZAÇÃO DE VINHOS ELABORADOS COM
VARIEDADES DE UVAS VINÍFERAS CULTIVADAS EM
DIFERENTES REGIÕES DO ESTADO DE SANTA CATARINA,
BRASIL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência 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.

Sartor, Saionara
CARACTERIZAÇÃO DE VINHOS ELABORADOS COM VARIEDADES DE
UVAS VINÍFERAS CULTIVADAS EM DIFERENTES REGIÕES DO ESTADO
DE SANTA CATARINA, BRASIL / Saionara Sartor ;
orientadora, Marilde Terezinha Bordignon-Luiz -
Florianópolis, SC, 2014.
143 p.

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

Inclui referências

1. Ciência dos Alimentos. 2. Vinhos *Vitis vinifera* L. .
3. Compostos fenólicos. 4. Atividade antioxidante. 5.
Fenologia. I. Terezinha Bordignon-Luiz, Marilde. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Ciência dos Alimentos. III. Título.

Saionara Sartor

**CARACTERIZAÇÃO DE VINHOS ELABORADOS COM
VARIEDADES DE UVAS VINÍFERAS CULTIVADAS EM
DIFERENTES REGIÕES DO ESTADO DE SANTA CATARINA,
BRASIL**

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 Ciência dos Alimentos.

Florianópolis, 14 de outubro de 2014.

Profa. Dra. Roseane Fett
Coordenadora

Banca Examinadora:

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

Profa. Dra. Eliana Forte Gris
Membro (UnB)

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

Profa. Dra. Ana Carolina Maisonnave Arisi
Membro (UFSC)

Dedico a meus pais, Maria e Gentil.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre me deu força e perseverança para nunca desistir apesar das dificuldades.

À família, especialmente aos meus pais, Gentil e Maria, as minhas irmãs Gabriela e Indianara, e meu namorado Eduardo, pelo apoio, compreensão e incentivo constante. Obrigada a todos pelo inestimável amor, carinho e por acreditarem em mim!

À minha orientadora, Profa. Dra. Marilde T. Bordignon Luiz pela oportunidade da realização deste trabalho, confiança depositada, orientações e ensinamentos.

À Dra. Luciane Isabel Malinovski pelos grandiosos auxílios prestados com os dados climáticos em todos os momentos solicitados, pelo apoio, atenção e contribuição na realização deste trabalho.

À Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina – Epagri, Estação Experimental de Videira, pelo apoio técnico, em especial ao pesquisador Vinícius Caliari.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação pelos ensinamentos.

Aos nossos colegas e amigos do Laboratório de Bioquímica de Alimentos: Carol, Isabel, Nayla, Isabela, Daiane, Vívian, Trilícia, Odinei e Vinícius por todas as contribuições e pelos bons momentos juntos. Em especial a Carolina P. Panceri pelos esclarecimentos e por compartilhar seus conhecimentos.

Aos demais amigos, colegas e funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos.

A CAPES pelo auxílio financeiro concedido durante a realização deste trabalho.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

SARTOR, Saionara. Caracterização de vinhos elaborados com variedades de uvas viníferas cultivadas em diferentes regiões do estado de Santa Catarina, Brasil. 2014. 143p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC.

O desenvolvimento da vitivinicultura em regiões de altitude do estado de Santa Catarina é uma proposta para produção de uvas viníferas e elaboração de vinhos de qualidade. As condições climáticas encontradas nestas regiões são adequadas ao desenvolvimento da vitivinicultura, e devido a isto, pesquisas são realizadas buscando a investigação de novas variedades que melhor se adaptam a estas regiões. O objetivo deste estudo foi o monitorar e caracterizar os parâmetros fenológicos da videira (*Vitis vinifera* L.) variedade Syrah, cultivada nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, ciclos 2010/2011 (safra 2011) e 2011/2012 (safra 2012); caracterizar os vinhos elaborados com esta variedade quanto aos parâmetros enológicos clássicos, composição fenólica e atividade antioxidante *in vitro*, bem como os vinhos elaborados com as variedades Ancellotta, Teroldego, Rebo, Nebbiolo e Barbera cultivadas na região de Campos Novos, utilizando técnicas espectrofotométricas e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Os dados climáticos de temperatura máxima, mínima e média do ar, precipitação pluviométrica, amplitude térmica e umidade relativa do ar foram obtidos através de estações meteorológicas da Epagri/CIRAM. Os principais estágios fenológicos acompanhados foram a brotação, floração, maturação e maturação completa (colheita). Os resultados demonstraram que as condições climáticas das regiões de cultivo influenciaram a extensão fenológica e o somatório térmico da videira variedade Syrah. De acordo com o índice de Winkler, a região de São Joaquim foi classificada como “Região I” de clima frio, Marari e Água Doce como “Região II” de clima moderadamente frio, e Campos Novos como “Região III” de clima ameno. Os vinhos em estudo apresentaram os parâmetros enológicos clássicos adequados conforme a Legislação Brasileira. Os vinhos Syrah apresentaram características químicas diferenciadas de acordo com a região e safra, destacando os vinhos AD safra 2011 e os vinhos CN e AD safra 2012, que apresentaram os maiores teores de compostos fenólicos e atividade antioxidante *in vitro*. Os vinhos SJ apresentaram menores teores de compostos fenólicos, principalmente de

antocianinas, em relação aos demais vinhos das outras regiões, esta região apresentou as menores temperaturas, o que pode justificar os resultados encontrados, uma vez que, a variedade Syrah é típica de cultivo em climas mais quentes. Os vinhos das variedades Ancellotta, Teroldego, Rebo, Nebbiolo e Barbera apresentaram características particulares de acordo com cada variedade e safra. Os vinhos Ancellotta, Teroldego e Rebo apresentaram maiores teores de compostos fenólicos e atividade antioxidante *in vitro*. O vinho Nebbiolo apresentou menor teor de antocianinas quando comparado aos demais vinhos, esta variedade é muito susceptível a mudanças climáticas e de solo. Em geral, correlações positivas entre a atividade antioxidante *in vitro* e os compostos fenólicos quantificados foram observadas para todos os vinhos estudados. As análises de componentes principais confirmaram que a composição fenólica dos vinhos está diretamente relacionada com a variedade de uva, região de cultivo e safras, indicando que estes fatores influenciaram diretamente as características e a qualidade dos vinhos.

Palavras-chave: Vinhos. *Vitis vinifera* L. Compostos fenólicos. Atividade antioxidante. Fenologia.

ABSTRACT

SARTOR, Saionara. Characterization of wines produced with varieties of grapes viníferas grown in different regions of Santa Catarina State, Brazil. 2014. 143p. Dissertation (Master's in Food Science) - Federal University of Santa Catarina. Florianópolis, SC.

The development of viticulture in regions of altitude of Santa Catarina State is a proposal for growing grapes viníferas and produced of quality wines. The climatic conditions in these regions are suitable for the development of viticulture, and due to this, are conducted research seeking new varieties that are best adapted to these regions. The objective of this was study to monitor and characterize the phenological parameters of grapevine (*Vitis vinifera* L.) Syrah variety, in the regions of Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) and São Joaquin (SJ), SC, cycles 2010/2011 (vintage 2011) and 2011/2012 (vintage 2012); characterize the wines produced with this grape variety as the classic oenological parameters, phenolic composition and *in vitro* antioxidant activity, as well as the wines made with Ancellotta, Teroldego, Rebo, Nebbiolo and Barbera varieties grown in the region of Campos Novos, using spectrophotometric and High Performance Liquid Chromatography techniques. The climatic data of maximum, average and minimum air temperatures, temperature range, rainfall and relative humidity were obtained from weather stations Epagri/CIRAM. The phenological stages were the budburst, blooming, véraison and full véraison (harvest). The results show that climate the growing regions influenced the phenological extension and heat accumulation of the grapevine Syrah variety. According to the Winkler index, the region of São Joaquin was classified as "Region I" cold climate, Marari and Água Doce as "Region II" with moderately cold climates, and Campos Novos as "Region III" mild climate. The study wines showed adequate classic oenological parameters according to Brazilian Legislation. The Syrah wine showed the different characteristics according to region and vintage, highlighting AD wines of the 2011 vintage and CN and AD wines of the 2012 vintage showed the highest phenolic compounds content and *in vitro* antioxidant activity. The SJ wines showed lower levels of phenolic compounds, especially anthocyanins, compared to other wines from other regions, this region had the lowest temperatures, which may explain the findings, since the Syrah variety is typical of cultivation warmer climates. The wines of the varieties Ancellotta, Teroldego, Rebo, Nebbiolo and Barbera showed particular

characteristics according to the grape varieties and vintage in the climatic conditions of the region of Campos Novos. The Ancellotta, Teroldego and Rebo wines showed higher concentrations of phenolic compounds and *in vitro* antioxidant activity. The anthocyanin contents of the Nebbiolo wine were lower when compared to other wines, this variety is very susceptible climate changes and the soil. In general, positive correlations between the *in vitro* antioxidant activity and quantified phenolic compounds were observed for all the studied wines. The principal components analysis confirmed that the phenolic composition of wine is directly related to the grape variety, growing region and vintage, indicating that these factors directly influenced the features and the quality of wines.

Keywords: Wines. *Vitis vinifera* L. Phenolic compounds. Antioxidant activity. Phenology.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- Figura 1 Mapa de altimetria do estado de Santa Catarina com localização das regiões vitivinícolas onde estão implantados os vinhedos em estudo..... 32
- Figura 2 Variedades de uvas utilizadas para a elaboração dos vinhos. A) Ancellotta, B) Barbera, C) Nebbiolo, D) Rebo, E) Teroldego e F) Syrah..... 35
- Figura 3 Três principais períodos do desenvolvimento fenológico da videira. A) Brotação; B) Intervalo entre a floração e a frutificação e C) Início da maturação e maturação completa (colheita)..... 37

CAPÍTULO 2

- Figura 1 Parâmetros climáticos obtidos durante as fases fenológicas de brotação a colheita das uvas cultivadas nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, ciclos 2010/2011 e 2011/2012..... 67
- Figura 2 Acúmulo térmico (GDD) durante os principais estágios fenológicos da variedade Syrah avaliada nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, ciclos 2010/2011 e 2011/2012..... 71
- Figura 3 Atividade antioxidante *in vitro* determinada através dos métodos ABTS, DPPH e FRAP (mMol TEAC por L vinho) para os vinhos Syrah elaborados com uvas cultivadas nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, safras 2011 (a) e 2012 (b)..... 88
- Figura 4 Análise de Componentes Principais (ACP) utilizando os resultados de compostos fenólicos individuais, polifenóis totais (PT), antocianinas monoméricas totais (AMT) e atividade antioxidante pelos métodos ABTS, DPPH e FRAP para os vinhos Syrah elaborados com uvas cultivadas nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, safras 2011 e 2012..... 90

CAPÍTULO 3

Figura 1	Atividade antioxidante <i>in vitro</i> determinada através dos métodos ABTS, DPPH e FRAP (mMol TEAC) para os vinhos das variedades Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego elaborados com uvas cultivadas na região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012.....	122
Figura 2	Análise de Componentes Principais (ACP) utilizando os resultados de compostos fenólicos individuais, polifenóis totais (PT), antocianinas monoméricas totais (AMT), flavanóis totais (FLVA) e atividade antioxidante pelos métodos ABTS, DPPH e FRAP para os vinhos Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego elaborados com uvas cultivadas na região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012.....	124

LISTA DE TABELA

CAPÍTULO 1

Tabela 1	Estrutura geral dos compostos fenólicos flavonoides e não-flavonoides e os seus principais derivados indicando a substituição do radical.....	44
----------	---	----

CAPÍTULO 2

Tabela 1	Datas do início da ocorrência das principais fases fenológicas da variedade Syrah cultivada nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, ciclos 2010/2011 e 2011/2012.....	74
Tabela 2	Parâmetros enológicos clássicos determinados para os vinhos Syrah elaborados com uvas cultivadas nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, safras 2011 e 2012.....	76
Tabela 3	Concentração dos compostos fenólicos totais e parâmetros de cor para os vinhos Syrah elaborados com uvas cultivadas nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, safras 2011 e 2012.....	79
Tabela 4	Concentração dos compostos fenólicos individuais (mg/L) e ácidos orgânicos (g/L) para os vinhos Syrah elaborados com uvas cultivadas nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, safras 2011 e 2012.....	84

CAPÍTULO 3

Tabela 1	Parâmetros climáticos obtidos durante as fases fenológicas de brotação a colheita das uvas cultivadas na região de Campos Novos, SC, ciclos 2010/2011 e 2011/2012.....	100
Tabela 2	Datas do início da ocorrência das principais fases fenológicas das variedades Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego cultivadas na região de Campos Novos, SC, ciclos 2010/2011 e 2011/2012.....	102
Tabela 3	Parâmetros enológicos clássicos determinados para os vinhos das variedades Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego elaborados com uvas cultivadas na região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012.....	110
Tabela 4	Concentração dos compostos fenólicos totais e parâmetros de cor para os vinhos das variedades Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego elaborados com uvas cultivadas na região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012.....	113
Tabela 5	Concentração dos compostos fenólicos individuais (mg/L) e ácidos orgânicos (g/L) para os vinhos das variedades Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego elaborados com uvas cultivadas na região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012.....	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% vol.	Teor alcoólico ou percentagem de álcool por volume
% AM	Percentagem de cor amarela
% VM	Percentagem de cor vermelha
% AZ	Percentagem de cor azul
ABTS	Ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazol) 6-ácido sulfônico
AC	Antocianinas copigmentadas
ACP	Análise de Componentes Principais (do inglês PCA: " <i>Principal component analysis</i> ")
AM	Antocianinas monoméricas
AMT	Antocianinas monoméricas totais
AP	Antocianinas poliméricas
ATT	Acidez total titulável
BBCH	Biologische Bundesanstalt Bundessortenamt and Chemise
DAD	Detector de arranjo diodo (do inglês " <i>Diode array detector</i> ")
CIRAM	Centro de Informações de Recursos Ambientais e de hidrometeorologia
DC	Densidade de cor
DMACA	4-dimetilaminocinamaldeído
DOC	Denominação de Origem Controlada
DPPH	1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl
EPAGRI	Empresa Brasileira Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina
ET	Éster tartárico
FLVA	Flavanóis totais
FRAP	Poder antioxidante / redutor do ferro (do inglês " <i>Ferric reducing antioxidant potential</i> ")
GDD	Graus-Dias (do inglês " <i>Growing degree days</i> ")
IC	Intensidade da cor (do inglês " <i>Colour intensity</i> ")
nd	Não detectado
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> ")
PNP	Polifenóis não-polimerizados
PP	Polifenóis polimerizados
PT	Polifenóis totais
RFA	Radiação fotossinteticamente ativa

SST	Sólidos solúveis totais
TEAC	Atividade antioxidante equivalente ao Trolox
TC	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
<i>Véraison</i>	Momento de troca de cor da baga da uva (pintor)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	23
CAPÍTULO 1	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
1 VITIVINICULTURA NO BRASIL E NO ESTADO DE SANTA CATARINA	29
1.1 VITIVINICULTURA NAS REGIÕES EM ESTUDO.....	30
2 VARIEDADES DE UVAS AVALIADAS	32
3 FENOLOGIA DA Videira	35
4 INFLUÊNCIAS CLIMÁTICAS NA VITICULTURA	38
5 COMPOSTOS PRESENTES NA UVA E NO VINHO	40
5.1 AÇÚCARES.....	40
5.2 ALCOÓIS.....	41
5.3 ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	41
5.4 COMPOSTOS FENÓLICOS.....	43
5.4.1 Compostos flavonoides	46
<i>Antocianinas</i>	46
<i>Flavanóis</i>	47
<i>Flavonóis</i>	48
5.4.2 Compostos não-flavonoides	48
6 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE	50
CAPÍTULO 2	
Fenologia da videira e caracterização dos vinhos elaborados com uvas viníferas da variedade Syrah cultivadas em diferentes regiões do estado de Santa Catarina, Brasil	53
Resumo	54
1 INTRODUÇÃO	55
2 MATERIAL E MÉTODOS	56
2.1 MATERIAL.....	56
2.1.1 Amostras e local.....	56
2.1.2 Microvinificação.....	57
2.1.3 Reagentes.....	58
2.2 MÉTODOS.....	58
2.2.1 Monitoramento Climático.....	58
2.2.2 Fenologia.....	59
2.2.3 Parâmetros enológicos.....	59
2.2.4 Análises espectrofotométricas.....	59
<i>Composição fenólica</i>	60

<i>Medida da cor</i>	61
<i>Atividade antioxidante</i>	61
2.2.5 Análises cromatográficas	62
<i>Compostos fenólicos</i>	62
<i>Ácidos orgânicos</i>	63
2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	64
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
3.1 PARÂMETROS FENOLÓGICOS	64
3.1.1 Caracterização climática	64
3.1.2 Índice bioclimático	70
3.1.3 Fenologia	72
3.2 PARÂMETROS ENOLÓGICOS CLÁSSICOS E COMPOSIÇÃO FENÓLICA DOS VINHOS	75
3.2.1 Parâmetros enológicos	75
3.2.2 Compostos fenólicos e parâmetros de cor	77
3.2.3 Compostos fenólicos individuais	80
3.2.4 Atividade antioxidante e correlação com os compostos fenólicos	86
3.2.5 Análise de componentes principais	89
4 CONCLUSÃO	92

CAPÍTULO 3

Compostos fenólicos e atividade antioxidante de vinhos tintos elaborados com variedades de uvas cultivadas na região de Campos Novos, estado de Santa Catarina, Brasil.....

95

Resumo.....

96

1 INTRODUÇÃO.....

97

2 MATERIAL E MÉTODOS.....

99

2.1 MATERIAL.....

99

2.1.1 Caracterização da região de Campos Novos.....

99

2.1.2 Amostras.....

101

2.1.3 Microvinificação.....

103

2.1.4 Reagentes.....

103

2.2 MÉTODOS.....

104

2.2.1 Parâmetros enológicos.....

104

2.2.2 Análises espectrofotométricas.....

104

Composição fenólica.....

104

Medida da cor.....

105

Atividade antioxidante.....

105

2.2.3 Análises cromatográficas.....

106

Compostos fenólicos.....

107

<i>Ácidos orgânicos</i>	108
2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	108
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
3.1 PARÂMETROS ENOLÓGICOS.....	109
3.2 COMPOSTOS FENÓLICOS E PARÂMETROS DE COR.....	111
3.3 COMPOSTOS FENÓLICOS INDIVIDUAIS.....	114
3.4 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE E CORRELAÇÃO COM OS COMPOSTOS FENÓLICOS.....	120
3.5 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS.....	123
4 CONCLUSÃO	126
CONSIDERAÇÕES FINAIS	128
REFERÊNCIAS	130

INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta uma viticultura diversificada, e o cultivo de variedades de uvas viníferas destinadas a elaboração de vinhos finos esta em plena expansão. No estado de Santa Catarina as uvas americanas ou híbridas são amplamente cultivadas e representam a maior parte da produção do estado (PROTAS; CAMARGO, 2011). Grande interesse tem surgido pelas regiões vitícolas de altitude do Planalto Catarinense, onde as condições climáticas encontradas, associadas com a altitude superior a 900 metros do nível do mar, conferem o deslocamento do ciclo produtivo, retardando a brotação das videiras nessas regiões e permitindo um aumento do ciclo fenológico com melhor maturação fenólica das uvas (ROSIER, 2006; PROTAS; CAMARGO, 2011). Devido a estas características, pesquisas estão sendo realizadas com intuito de aumentar a competitividade do setor vitivinícola através da implantação de novas variedades de *Vitis vinifera* L. em diferentes regiões de altitude do estado, buscando a elaboração de vinhos de qualidade diferenciada (FALCÃO et al., 2010; GRIS et al., 2010; BORGHEZAN et al., 2011; BURIN et al., 2011a; BURIN et al., 2011b; GRIS et al., 2011a; GRIS et al., 2011b; GRIS et al., 2013; MALINOVSKI, 2013).

Os principais estágios fenológicos da videria são a brotação, floração, maturação e maturação completa (colheita). A duração entre estes eventos varia muito de acordo com a variedade de uva, clima e localização geográfica, por isso, compreender a fenologia da videira é importante na determinação do potencial de produção de uma região dentro de seus limites climáticos (JONES; DAVIS, 2000).

Os fatores ambientais, como o solo e o clima influenciam fortemente a qualidade da uva. O crescimento da videira é determinado por diversos parâmetros climáticos como a temperatura do ar, precipitação pluviométrica, umidade relativa do ar, ventos e radiação solar (JACKSON; LOMBARD, 1993; TONIETTO; MANDELLI, 2003). Estes parâmetros são importantes para a maturação das uvas, tendo influência direta sobre o teor de açúcar, acidez, aroma, cor e composição fenólica, que são fundamentais para as características dos vinhos (JACKSON; LOMBARD, 1993; JACKSON, 2008).

A qualidade dos vinhos esta diretamente relacionada com sua composição química, destacando-se os compostos fenólicos que contribuem para as características sensoriais como a cor, sabor, adstringência e aroma. Os polifenóis da uva e do vinho são classificados em dois grupos: compostos não-flavonoides (ácidos hidroxicinâmicos,

hidroxibenzoicos, estilbenos e tirosol), e compostos flavonoides (antocianinas, flavanóis e flavonóis) (JACKSON, 2008). Estes compostos possuem diversos efeitos benéficos à saúde. Devido a sua estrutura química, atuam como antioxidantes, eliminando os radicais livres das células, por isso apresentam propriedades anticarcinogênica, anti-inflamatória, antibacteriana e proteção contra doenças cardiovasculares, sendo considerados importantes compostos bioativos (GRIS et al., 2011a; FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012; GRIS et al., 2013). Durante o envelhecimento dos vinhos os compostos fenólicos participam de diversas reações, especialmente, a oxidação, polimerização e copigmentação. Estas reações levam a alterações na capacidade antioxidante dos vinhos como consequência de mudanças no equilíbrio redox e cor (MONAGAS; GÓMEZ-COROVÉS; BARTOLOMÉ, 2006).

A composição fenólica do vinho sofre grandes modificações devido aos fatores climáticos da região de cultivo, tipo de solo, práticas agrônômicas, variedade de uva, grau de maturação, técnicas de vinificação e tempo de guarda (ORDUÑA, 2010; STOCKHAM et al., 2013; COLETTA et al., 2014). Sua determinação química é importante para caracterizar a adaptação de diferentes variedades de uvas nas condições climáticas da região de cultivo, expressando assim a qualidade e a identidade do vinho.

Para verificar a adaptação de variedades de *Vitis vinifera* L. nas condições ambientais de novas regiões do Planalto Catarinense, no ano 2000 a Epagri iniciou o projeto “Tecnologias para o Desenvolvimento da Vitivinicultura Catarinense”. Com esse intuito, em 2005 foi firmado um convênio entre UFSC, Epagri e o Fondazione Edmund Mach di San Michele all’Adige - Itália. Desta forma, foram implantadas no ano de 2006, quatro unidades de pesquisa em área de elevada altitude (900 metros acima do nível do mar) no estado de Santa Catarina (São Joaquim, Campos Novos, Água Doce e Tangará). Em cada unidade são cultivadas 36 variedades autóctones e clones italianos, tintas e brancas. Dentre as variedades, foram selecionadas para estudo científico as variedades tintas Ancellotta, Teroldego, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Syrah.

O objetivo deste estudo foi o monitorar e caracterizar os parâmetros fenológicos da videira (*Vitis vinifera* L.) variedade Syrah, cultivada nas regiões de Marari (Tangará), Água Doce, Campos Novos e São Joaquim, estado de Santa Catarina, ciclos 2010/2011 (safra 2011) e 2011/2012 (safra 2012); caracterizar os vinhos elaborados com esta variedade, bem como os vinhos elaborados com as variedades

Ancellotta, Teroldego, Rebo, Nebbiolo e Barbera cultivadas na região de Campos Novos, SC, buscando estabelecer a relação da adaptação destas variedades às condições climáticas destas regiões vitícolas do Planalto Catarinense.

O presente trabalho está estruturado na forma de capítulos, o primeiro capítulo apresenta uma revisão bibliográfica e os demais relatam os resultados desta pesquisa, os quais foram elaborados no formato de artigos científicos. O primeiro capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre os aspectos relacionados à vitivinicultura no Brasil e no estado de Santa Catarina, características dos locais do estudo, variedades estudadas, fenologia da videira, influências climáticas na viticultura, além dos principais compostos químicos da uva e do vinho, e a capacidade antioxidante dos vinhos.

O segundo capítulo apresenta a caracterização climática das regiões de Marari, Água Doce, Campos Novos e São Joaquim, SC, avaliadas durante os ciclos fenológicos 2010/2011 e 2011/2012, com base no desenvolvimento fenológico da videira variedade Syrah, e a caracterização dos vinhos elaborados a partir desta variedade quanto aos parâmetros enológicos clássicos, composição fenólica e atividade antioxidante *in vitro*.

O terceiro capítulo apresenta a caracterização dos parâmetros enológicos clássicos, composição fenólica e atividade antioxidante *in vitro* dos vinhos elaborados com uvas das variedades Ancellotta, Teroldego, Rebo, Nebbiolo e Barbera cultivadas em altitudes de 965 metros acima do nível do mar, nas condições climáticas da região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 VITIVINICULTURA NO BRASIL E NO ESTADO DE SANTA CATARINA

A produção de uvas destinadas à elaboração de vinhos no Brasil se desenvolveu a partir do século XIX com os imigrantes italianos, principalmente no estado do Rio Grande do Sul. A atividade vitivinícola é consolidada com a produção de uvas americanas e híbridas destinadas à elaboração de sucos de uva e vinhos de mesa, representando a maior parte da produção (PACHECO, 1996).

O setor vitivinícola brasileiro representa ainda grande importância com a produção de variedades de *Vitis vinifera* L. destinados à elaboração de vinhos finos e espumantes (PROTAS; CAMARGO, 2011). O Rio Grande do Sul foi o primeiro estado a elaborar vinhos a partir do cultivo de uvas viníferas, atividade que expandiu mais tarde também por outros estados. Atualmente, as maiores áreas de colheita e produção de uvas estão situadas nas regiões do Nordeste, Sudoeste e Sul do Brasil, destacando os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina pela produção de uvas viníferas (MELLO, 2013).

As condições climáticas ideais para o cultivo de variedades de *Vitis vinifera* L. são encontradas em regiões de clima temperado. Devido a isto, algumas regiões do estado de Santa Catarina tem se destacado na produção destas uvas. O clima temperado úmido, com invernos rigorosos e temperatura média anual de 13 °C propiciam as condições ambientais necessárias para o cultivo de uvas viníferas e elaboração de vinhos de qualidade diferenciada. (ACAVITIS, 2014).

O estado de Santa Catarina possui regiões de altitude superior a 900 metros do nível do mar, ressaltando que as baixas temperaturas noturnas e a grande amplitude térmica, retardam a brotação das videiras nessas regiões, bem como diminuem a taxa de crescimento das plantas, permitindo um aumento do ciclo fenológico das variedades e maturação fenólica completa, resultando em vinhos com intensa coloração, definição aromática e equilíbrio gustativo (ROSIER, 2006). Em função da expectativa de produção destas uvas em regiões de maior altitude do estado de Santa Catarina, novos plantios estão sendo desenvolvidos.

O cultivo de variedades de *Vitis vinifera* L. em Santa Catarina representa ainda pequena parcela da produção. Com a finalidade de aumentar a competitividade do setor vitivinícola através da avaliação da adaptação de novas variedades viníferas nas condições climáticas das regiões vitícolas do Planalto Catarinense, a Epagri iniciou o projeto “Tecnologias para o Desenvolvimento da Vitivinicultura Catarinense”

no ano de 2000. Com esse intuito, em 2005 foi firmado um convênio entre a UFSC, Epagri e o Fondazione Edmund Mach di San Michele all'Adige – Itália. Foram implantadas no ano de 2006, quatro unidades de pesquisa em área de elevada altitude (900 metros acima do nível do mar) no estado de Santa Catarina, localizadas na Estação experimental da Epagri de São Joaquim e Campos Novos, e nas Vinícolas Pisani (Tangará - Serra do Marari) e Villagio Grando (Água Doce). Em cada unidade de pesquisa são cultivadas 36 variedades autóctones e clones italianos, sendo as tintas: Aglianico, Aleático, Ancellotta, Barbera, Cannaiolo, Cabernet Sauvignon, Croatina, Lagrein, Lambrusco Grasparossa, Malvasia Nera, Merlot, Montepulciano, Nebbiolo, Negro Amaro, Nero D'avola, Pinot Grigio, Pinot Nero, Primitivo, Rebo, Sagrantino, Sangiovese, Syrah, Teroldego e Uva di Tróia; e as brancas: Chardonnay, Coda di Volpe, Fiano, Garganega, Greco di Tufo, Incrocio Manzoni, Prosecco, Riesling Renano, Sauvignon Blanc, Verdicchio, Vermentino e Viognier.

Pesquisas relatam bons resultados de produtividade e maturação de algumas destas variedades de *Vitis vinifera* L. cultivadas nestas regiões de Santa Catarina (FALCÃO et al., 2010; GRIS et al., 2010; BORGHEZAN et al., 2011; BURIN et al., 2011b; MALINOVSKI, 2013), assim como na elaboração de vinhos com composição química e fenólica diferenciados (BURIN et al., 2011a; GRIS et al., 2011a; GRIS et al., 2011b; GRIS et al., 2013; MALINOVSKI, 2013).

1.1 VITIVINICULTURA NAS REGIÕES EM ESTUDO

O estado de Santa Catarina é dividido em três regiões vitivinícolas, definidas de acordo com suas características e tradição da cultura. A primeira é denominada de “Região Tradicional”, a segunda de “Nova Região” e a terceira de “Região de Altitude” (ROSIER et al., 2004), esta última compreende os municípios de São Joaquim, Campos Novos, Água Doce e a Serra no Marari (Figura 1). As regiões de altitude do estado de Santa Catarina contemplam vinhedos que estão localizados entre 900 e 1400 metros de altitude acima do nível do mar (ACAVITIS, 2014).

O estado possui características endofoclimáticas específicas para o cultivo de variedades de *Vitis vinifera* L. (ACAVITIS, 2014). No Planalto Catarinense estão situados os mais recentes vinhedos, e para a escolha do local para a implantação da videira devem-se considerar fatores como declividade, condições de solo, clima, incidência de luz, altitude, além das práticas enológicas empregadas (ROSIER, 2006).

A região de São Joaquim apresenta clima temperado, situado a 28° latitude e 49° longitude, com altitude média entre 893 e 1400 metros acima do nível do mar. Seu relevo é constituído por superfícies planas, onduladas e montanhosas de formação basáltica. O clima é classificado como mesotérmico úmido, com verões frescos, e com temperatura média anual de 13 °C (PROTAS; CAMARGO; MELLO, 2006). Segundo o Sistema de Classificação Multicritérico, o clima da região de São Joaquim é definido como “frio, de noites frias e úmido” (TONIETTO; CARBONNEAU, 2004).

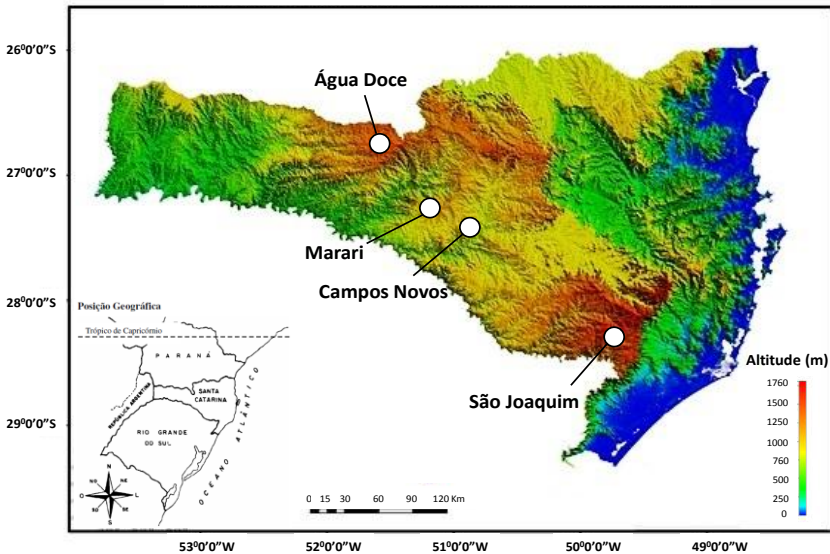
A Serra do Marari situada na região de Tangará possui clima temperado, com temperatura média anual de 16 °C. Situada a uma altitude de até 1211 metros acima do nível do mar, com relevo e superfícies montanhosas e onduladas, de formação basáltica (PROTAS; CAMARGO, 2011).

A região de Campos Novos localizada no Planalto Sul, possui uma altitude de aproximadamente 934 metros acima do nível do mar. Região de clima temperado constantemente úmido, sem estação seca, com verão fresco e com baixas temperaturas no inverno. A temperatura média anual pode variar entre 15 a 19 °C. Seus solos são profundos e bem drenados (PROTAS; CAMARGO, 2011; AMPLASC, 2014).

O município de Água Doce está situado a uma altitude média de 1160 metros, 26° de latitude e 51° de longitude. Possui um clima mesotérmico úmido, sem estação seca, com verões frescos e invernos rigorosos, principalmente nas regiões dos campos. A temperatura média anual é de 16 °C. Apresenta um relevo com montanhas, vales e planícies (PROTAS; CAMARGO, 2011).

Segundo o Zoneamento Agrícola realizado pela EPAGRI/CIRAM para o estado de Santa Catarina, a região de São Joaquim está localizada na Área Preferencial I, onde o número de horas de frio invernal é igual ou superior a 600 horas. As regiões de Campos Novos, Água Doce e Marari estão localizadas na Área Preferencial II, onde o número de horas de frio invernal é inferior a 600 horas e superior a 300 horas.

Figura 1 - Mapa de altimetria do estado de Santa Catarina com localização das regiões vitivinícolas onde estão implantados os vinhedos em estudo.



Fonte: Adaptado de Geovest (2012); Acavitis (2014); Epagri/CIRAM.

2 VARIEDADES DE UVAS AVALIADAS

A variedade de uva Ancellotta é muito cultivada na província de Reggio Emilia, Emilia Romagna, principalmente nas cidades de Modena e Mantova, conhecida também pelo nome de “Lancellotta” e “Ancellotta di Massenziatico”. Pouco se conhece sobre a origem desta variedade, pode ser atribuída à família Lancellotti ou Lancillotto. Seu nome é devido às características de suas folhas lisas e brilhantes (Figura 2A) (PEDERGNORE, 2014). É produzida em diversas regiões da Itália e devido os seu potencial de cor, é empregada para fazer cortes com outras variedades para conferir ao vinho cor e graduação alcoólica, mas também é utilizada em algumas vinificações de boa qualidade. Os cortes com vinhos estruturados como Lambrusco Reggiano Rosso e Colli di Faenza proporcionam uma cor mais intensa, aumento no teor de açúcar e diminuição da acidez com boa graduação alcoólica. Seu cultivo é difundido, sobretudo em Reggio Emilia, onde se pode encontrar o vinho

D.O.C. Reggiano Rosso, obtido com esta variedade na província de Mantova (CALÒ; SCIENZA; COSTACURTA, 2006).

A variedade Barbera (Figura 2B) é originária de Monferrato, no Piemonte. É uma variedade importante em toda a Itália, e cultivada também nos EUA (Califônia), Argentina e Brasil (PEDERGNORE, 2014). Na Itália são produzidos vinhos de alta qualidade a partir desta variedade com D.O.C. como os vinhos Barbera dei Colli Bolognesi, Barbera dei Colli Piacentini, Barbera dei Colli Totonnesi, Barbera d'Alba, Barbera d'Asti e Barbera Del Monferrato (CALÒ; SCIENZA; COSTACURTA, 2006).

A variedade Nebbiolo é oriunda do Piemonte, região d'Alba. De acordo com a região de produção é conhecida pelos nomes: Lampia, Michet, Chiavennasca e Rosè (PEDERGNORE, 2014). Seu nome deriva de “neblina”, que lembra o nevoeiro espesso que envolve as colinas no final do outono quando as uvas são colhidas em Piemonte, ou também pela cor da uva com tonalidade cinza (Figura 2C). É uma variedade muito heterogênea que apresenta muitas diferenças em relação às mudanças de fatores climáticos e ambientais da região em que a uva é cultivada. Da variedade Nebbiolo são produzidos vinhos nobres, que levam o nome das suas zonas de produção D.O.C. como Barolo, Barbaresco, Carema, Nebbiolo D'Alba, Ghemme, Gattinara, Boca, Lessona e Bramaterra (CALÒ; SCIENZA; COSTACURTA, 2006).

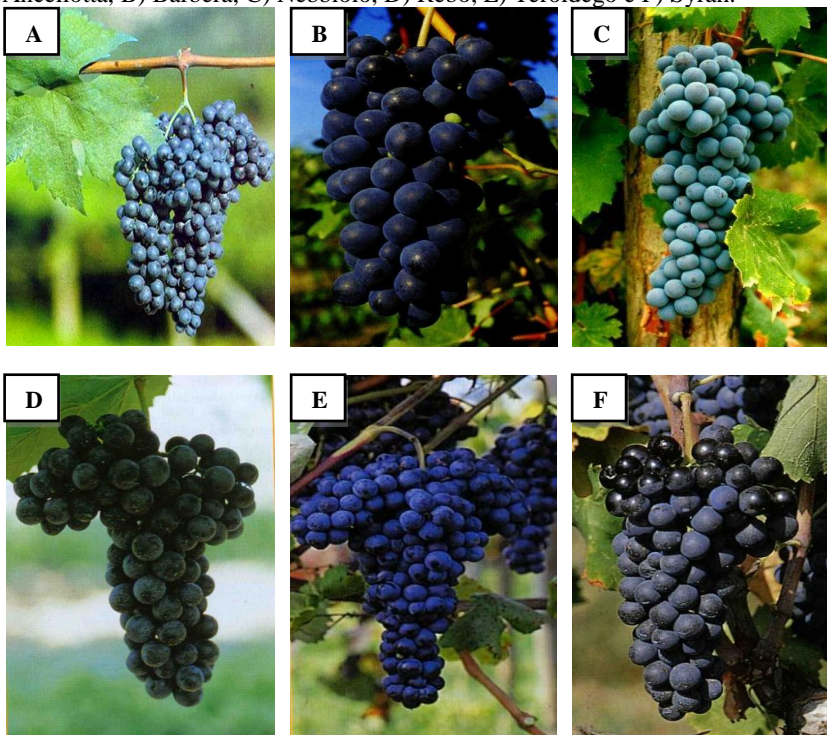
A Variedade Rebo (Figura 2D) é cultivada na região de Trento e Brescia próximo ao Lago de Garda. A Rebo Rigotti foi obtida do cruzamento I.R. 107-3 Merlot x Marzemino (MATTIVI et al., 2000). No entanto, o programa de melhoramento da Estação Experimental do Instituto Agrario de San Michele all'Adige, obra de Rebo Rigotti, efetuou um novo cruzamento de Merlot x Teroldego, que foi selecionado pela sua constância de produção, resistência a doenças e pelas boas características quantitativas e qualitativas. Esta variedade é utilizada exclusivamente para vinificação, sobretudo na região do Trentino (CALÒ; SCIENZA; COSTACURTA, 2006; PEDERGNORE, 2014).

A origem da variedade Teroldego é incerta, embora apresente algumas características biológicas semelhantes à variedade Marzemino oriunda da Ásia Menor (Figura 2E). Seu nome deriva da cidade Teroldeghe. É cultivada principalmente na região de Trento, em particular em Rovereto. Devido a sua boa adaptabilidade é cultivada também em regiões de Veneto e Toscana (PEDERGNORE, 2014). O vinho Teroldego Rotaliano é o mais popular dos vinhos da região de Trentino, com D.O.C. Este vinho é utilizado para vinificação e também

em cortes com outros vinhos (CALÒ; SCIENZA; COSTACURTA, 2006).

A Syrah é uma variedade de origem Francesa. É importante também em outros países vitícolas, como Espanha, Grécia, Califórnia, Austrália, África do Sul e Itália. Na Itália esta variedade se difundiu rapidamente, sendo muito cultivada na região da Toscana, e em outras regiões, como Marche e Lazio (CALÒ; SCIENZA; COSTACURTA, 2006; PEDERGNORE, 2014). Estudos feitos com seu DNA mostram que a variedade Syrah surgiu de um cruzamento entre as variedades Mondeuse Blanche (branca) e Dureza (tinta) (RODRIGUES, 2011). A Syrah (Figura 2F) é uma variedade bem conhecida pela qualidade dos vinhos que origina (PACHECO, 1996). No Brasil, é utilizada para elaboração de vinho frutado e característico, para consumo ainda quando jovem (RODRIGUES, 2011).

Figura 2 - Variedades de uvas utilizadas para a elaboração dos vinhos. A) Ancellotta, B) Barbera, C) Nebbiolo, D) Rebo, E) Teroldego e F) Syrah.



Fonte: Calò; Scienza e Costacurta (2006) e Pedergnore (2014).

3 FENOLOGIA DA VIDEIRA

O estudo fenológico da videira tem por objetivo descrever e correlacionar os estágios dos eventos, e sua variabilidade com o clima e outros eventos fenótipos para cada variedade, de forma a determinar a adaptação das videiras à região de cultivo (JONES; DAVIS, 2000).

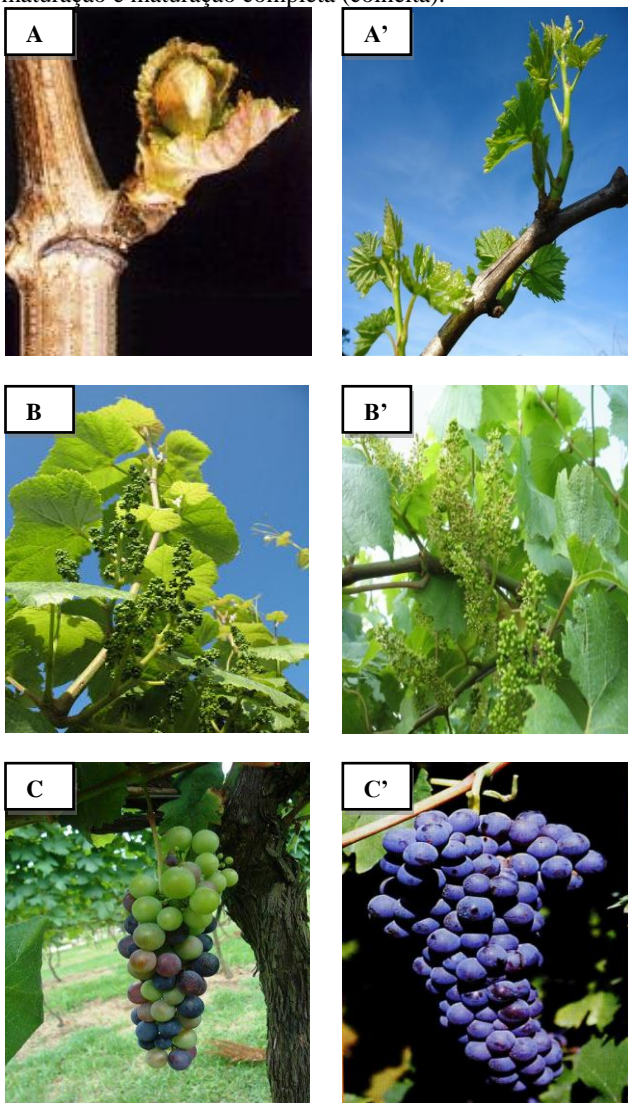
A duração de cada evento fenológico varia em função da variedade de uva, localização geográfica e das condições climáticas de cada região de cultivo, ou em uma mesma região devido às variações do clima ao longo do ano. As condições climáticas influenciam a fenologia e fisiologia da videira e conseqüentemente a produção e qualidade das uvas (JONES; DAVIS, 2000; LEÃO; SILVA, 2003).

Para caracterizar os estágios fenológicos das plantas são empregados diversos métodos. Na vitivinicultura, o modelo mais utilizado é a escala BBCH (Biologische Bundesanstalt Bundessortenamt and Chemise). Este sistema codifica de forma uniforme os estágios fenológicos da videira. Ele é composto por 100 estágios fenológicos organizados em códigos decimais entre 00 a 99, divididos em estágios principais e secundários (LORENZ et al., 1995; MEYER, 2001).

Os principais estágios fenológicos do ciclo vegetativo e reprodutivo da videira são a brotação, floração, início da maturação e maturação completa (colheita), identificados visualmente quando 50 % das gemas, das flores e das bagas alcançam cada evento (LORENZ et al., 1995). O primeiro período é o de brotação, chamado de período de crescimento vegetativo, onde ocorre o desenvolvimento dos ramos e folhas e das estruturas florais, a partir da mobilização das reservas acumuladas nos ramos e raízes (Figura 3A); o segundo período compreende o intervalo entre a floração e a frutificação, chamado de período reprodutivo, caracterizado pela polinização e fixação dos frutos. Após a polinização das flores inicia-se o desenvolvimento das bagas (Figura 3B); e por fim o terceiro ciclo a maturação, chamado de período de amadurecimento dos tecidos, que inicia com a mudança de coloração da baga da uva, período também denominado pelo termo francês *véraison*, e se estende até a colheita da uva madura (maturação completa) (Figura 3C). No *véraison*, ocorrem muitas transformações físicas e bioquímicas, alterando a coloração, a consistência, o tamanho e a composição química e aromática das bagas. Após a colheita ocorre o repouso da videira, que é caracterizado pela paralisação da multiplicação celular e queda das folhas (JACKSON, 2008).

O conhecimento das características fenológicas da videira *Vitis vinifera* L. é muito importante, pois a qualidade da uva destinada à elaboração de vinhos esta diretamente relacionada à extensão do ciclo fenológico da videira, que varia conforme as condições climáticas da região de cultivo (JONES; DAVIS, 2000).

Figura 3 – Três principais períodos do desenvolvimento fenológico da videira. A) Brotação; B) Intervalo entre a floração e a frutificação; C) Início da maturação e maturação completa (colheita).



Fonte: Adaptado de Calò; Scienza e Costacurta (2006) e Burin (2010).

4 INFLUÊNCIAS CLIMÁTICAS NA VITICULTURA

A vitivinicultura é desenvolvida em diferentes tipos de solo e clima, o que mostra a grande adaptabilidade da videira em condições naturais. Nas inúmeras regiões vitícolas, o clima é um fator natural determinante do potencial regional para adaptação de variedades, bem como da qualidade e tipicidade da produção vinícola (TONIETTO; CARBONNEAU, 2004; ORDUÑA, 2010).

Fatores ambientais tem um efeito combinado sobre a fisiologia da videira e a qualidade de produção. O conceito de *terroir* descreve a qualidade do vinho e do ambiente físico em que as videiras são cultivadas, pode ser definido como as características naturais do ambiente, como solo, biodiversidade, clima e relevo, as quais formam um conjunto de fatores únicos que fornecem ao vinho, através da interação com o genótipo da videira as características específicas do local (COSTANTINI; BUCELLI; PRIORI, 2012). Assim, o termo francês é utilizado para especificar a origem da uva e a produção de vinho, ou para expressar sua tipicidade.

Segundo Bonfante et al. (2011), o conceito de *terroir* refere-se a três pontos: I - ambiente natural (clima, topografia, geologia, vegetação e solo); II - material vegetal (porta-enxerto e variedades das uvas), e suas técnicas de cultivo; III - a cultura (tradição), a economia e até mesmo questões políticas. O solo é considerado como um dos principais componentes do *terroir* (COSTANTINI; BUCELLI; PRIORI, 2012).

O clima possui forte influencia sobre a videira, sendo importante na potencialidade da região, ele interage com os componentes do meio natural, em particular com o solo, assim como a variedade, e as técnicas de cultivo da videira, proporcionando uma diferenciação na composição química e fenólica das uvas, e, conseqüentemente, dos vinhos cultivados em diferentes regiões (TONIETTO; MANDELLI, 2003). Dentre os principais fatores ambientais que podem influenciar a duração dos estágios fenológicos e qualidade das uvas estão a precipitação pluviométrica, a umidade relativa do ar, a radiação solar e a temperatura do ar (JACKSON; LOMBARD, 1993).

A precipitação pluviométrica é um fator importante do clima para a vitivinicultura, porém quando em excesso, principalmente entre os períodos de maturação e colheita das uvas, favorece a ocorrência de doenças fúngicas, como *Botrytis cinerea*, o que pode resultar em menor qualidade das uvas, e ainda, induzir a colheita precoce, interferindo na acidez, reduzindo o teor de açúcar e de antocianinas da uva e, conseqüentemente, na cor do vinho. A maioria dos vinhedos estão

localizados em regiões onde a precipitação anual varia entre 700 e 800 mm (JONES; DAVIS, 2000; JACKSON; LOMBARD, 1993). O cultivo em solos porosos e bem drenados diminuem os possíveis problemas que o excesso de chuvas pode causar (JACKSON, 2008).

A radiação solar recebida pela videira varia em função da latitude, estação do ano, nebulosidade, topografia e altitude da região de cultivo. A insolação que a videira recebe está relacionada com a precipitação, principalmente no período de maturação das uvas. A videira necessita de radiação fotossinteticamente ativa (RFA) ótima de $700 \mu\text{mol fotons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ para completar o ciclo reprodutivo, e produzir uvas com teores adequados de açúcares, acidez e cor (JACKSON; LOMBARD, 1993; TONIETTO; MANDELLI, 2003).

A temperatura do ar é um fator determinante para a maturação das uvas, que influencia o aroma e a coloração das mesmas, que são importantes para as características dos vinhos. A faixa de temperatura ótima para a síntese de antocianinas na baga da uva é de 17 a 26 °C, portanto, a cor das uvas tintas é dependente da temperatura do ar (JACKSON; LOMBARD, 1993). A composição do vinho também é dependente deste parâmetro, pois influencia diretamente o teor de açúcar e de ácidos da uva. Temperaturas mais altas resultam em aumento dos níveis de açúcar e diminuição de ácido málico. As condições de temperatura ao longo do ciclo têm um efeito importante na delimitação da qualidade da uva na colheita (JACKSON, 2008).

A temperatura e o crescimento da videira são afetados pela latitude local, os quais são controlados pela periodicidade e intensidade da luz e do calor recebido do sol. No entanto, o crescimento da videira é regulado principalmente pelo ciclo de temperatura anual. A temperatura mínima basal para videira é indicada pelo valor médio de 10 °C, sendo que em temperaturas inferiores inibem o crescimento vegetativo (JACKSON, 2008). A temperatura do ar durante o desenvolvimento da videira é um dos fatores mais importantes para definir a velocidade das diversas fases fenológicas (HALL; JONES, 2010).

A relação da temperatura do ar e o desenvolvimento da videira são utilizados para classificar a potencialidade das diversas regiões vitícolas do mundo. A caracterização das exigências térmicas necessárias para videira completar as diferentes fases do ciclo produtivo fornece informações importantes sobre as prováveis datas de colheita, indicando o potencial climático da uva em uma determinada região, sendo denominado de unidade térmica ou soma térmica (PEDRO JUNIOR et al., 1993; LEÃO; SILVA, 2003). A caracterização destas exigências térmicas é expressa em graus-dias acumulados (GDD), a qual

representa a soma de calor efetivo equivalente à soma das temperaturas médias diárias acima da temperatura base para o período considerado. O Índice de Soma Térmica, expresso em GDD (growing degree-days) é classificado conforme Winkler e representado pela equação: $GDD = \sum_{máxima} \{[(T_{máxima} + T_{mínima})/2] - 10,0\}$, onde considera a temperatura mínima basal para videira de 10 °C. Segundo Winkler et al. (1974) e Hall e Jones (2010), a classificação das zonas em GDD (considerando unidade em °C) são: Região muito fria (<850); Região I (850-1389); Região II (1389-1667); Região III (1667-1944); Região IV (1944-2222); Região V (2222-2700) e Região muito quente (>2700).

A determinação do somatório térmico da videira conforme o índice de Winkler é utilizado por vários autores para classificação climática de diferentes regiões vitícolas do mundo (JONES, 2007; HALL; JONES, 2010), e de regiões vitícolas do Sul do Brasil (FALCÃO et al., 2010; GRIS et al., 2010; BORGHEZAN et al., 2011; BURIN et al., 2011b).

5 COMPOSTOS PRESENTES NA UVA E NO VINHO

5.1 AÇÚCARES

Os açúcares são produzidos durante a fotossíntese nos vegetais, sendo que em uvas os principais açúcares são glicose e frutose. Seus teores podem variar dependendo da variedade da uva, sanidade e grau de maturação. No início da maturação há um predomínio da glicose, mas à medida que a maturação avança a relação glicose/frutose diminui, atingindo um ponto em que os dois açúcares se equivalem. Em variedades de *Vitis vinifera* L. a sacarose é raramente encontrada, porém ela pode estar presente em espécies americanas e híbridas. O teor de açúcar da uva é caracterizado em sólidos solúveis totais (SST), expresso geralmente em °Brix (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006; JACKSON 2008).

Os carboidratos podem participar de reações bioquímicas envolvendo a ação de enzimas como pectinases e celulases, e como resultado dessas reações diferentes frações de carboidratos são produzidas (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). Os açúcares como a glicose são precursores da biossíntese de ácidos orgânicos como o ácido cítrico, málico e succínico (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006).

Os açúcares da uva desempenham um papel essencial na vinificação, pois são substratos para a produção de álcool a partir da ação das leveduras durante a fermentação alcoólica, sendo que a maioria

da energia metabólica utilizada é na forma de glicose e frutose. As uvas contém ainda pequena quantidade de açúcares não fermentescíveis (arabinose, ramnose e xilose) sendo estes também encontrados nos vinhos. Esses compostos podem participar de diferentes reações durante a fermentação e envelhecimento dos vinhos, como reações com ácidos e bases, oxidação e redução, e reação de Maillard, e ainda, contribuem para as propriedades sensoriais dos vinhos, como corpo, aroma e doçura (JACKSON 2008; MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

5.2 ALCOÓIS

O etanol é o álcool que apresenta maior importância para os vinhos. Este composto é produzido principalmente durante a fermentação alcoólica do açúcar presente no mosto, embora pequenos teores sejam produzidos nas células da uva (JACKSON, 2008). A quantidade de etanol em vinhos é expressa em termos de teor alcoólico ou percentagem de álcool por volume. O teor de etanol de um vinho é proporcional à concentração de sólidos solúveis totais da uva, sendo fortemente influenciado pelo grau de maturação das uvas e pelas condições climáticas, em especial o índice pluviométrico da região de cultivo. A concentração de etanol em vinhos reflete o tipo de vinho e o grau de maturação das uvas com as quais foi elaborado (JACKSON; LOMBARD, 1993; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006).

O etanol está relacionado a diversas propriedades do vinho, como químicas, físicas e sensoriais, com efeitos no corpo, viscosidade, sabor, acidez, aroma e textura, além de reduzir a adstringência de taninos. Durante o envelhecimento, o etanol também pode reagir com ácidos orgânicos produzindo ésteres, ou com aldeídos produzindo acetais (JACKSON, 2008; MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

Além do etanol podem ser encontrados outros alcoóis, como o glicerol e os alcoóis superiores. Estes compostos também contribuem significativamente nas propriedades sensoriais do vinho. Os principais efeitos do glicerol são na viscosidade e no corpo, e os alcoóis superiores desempenham um importante papel nas características aromáticas dos vinhos (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006; MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

5.3 ÁCIDOS ORGÂNICOS

Os ácidos orgânicos representam uma fração significativa em mostos e vinhos (ROMERO; MUÑOZ, 1993). Sua determinação é

importante devido à influência sobre as propriedades sensoriais como sabor, aroma e cor, e também sobre a estabilidade e controle microbiológico. Além de fornecer informações relevantes sobre o acompanhamento do processo de fermentação (MATO; SUÁREZ-LUQUE; HUIDOBRO, 2007).

Esses compostos são derivados das uvas, e de eventos metabólicos como a fermentação alcoólica e malolática (ROMERO; MUÑOZ, 1993). O desenvolvimento dos ácidos orgânicos na planta é dependente da fotossíntese. A sua redução durante a maturação das uvas esta relacionada com a taxa de respiração em função da temperatura do ambiente (JACKSON; LOMBARD, 1993). Suas concentrações nos vinhos variam de acordo com a variedade, local de cultivo, condições climáticas e eventos metabólicos que ocorrem durante a vinificação e armazenamento (BATISTA et al., 2010).

Nas uvas os ácidos predominantes são o tartárico e málico, sendo que o succínico esta presente em menor concentração. A evolução dos ácidos málico e tartárico é útil para verificar o processo de maturação das uvas (MATO; SUÁREZ-LUQUE; HUIDOBRO, 2005). Os seus teores são utilizados para determinar a data da colheita das uvas, uma vez que, cada ácido apresenta um comportamento diferente durante o processo de maturação. O ácido málico diminui durante o amadurecimento da uva, enquanto que o ácido tartárico permanece quase inalterado (PALMA; BARROSO, 2002). Desta forma, pode-se estabelecer o momento ótimo de colheita das uvas.

O vinho contém os ácidos orgânicos originários da uva (ácidos tartárico, málico e cítrico) e do processo de fermentação (ácidos succínico, láctico e acético). Além disso, há pequenas concentrações de outros ácidos orgânicos que podem ser encontrados nos vinhos, como o galacturônico, glucurônico, citrimálico, dimetilglicerico, pirúvico e α -cetoglutárico (MATO; SUÁREZ-LUQUE; HUIDOBRO, 2005; BATISTA et al., 2010). Durante a fermentação malolática, o ácido málico é transformado em ácido láctico. Por isso, somente pequenas concentrações de ácido málico são encontradas nos vinhos tintos (MATO; SUÁREZ-LUQUE e HUIDOBRO, 2005). O ácido tartárico é um dos ácidos mais importantes na uva e no vinho. Caracteriza-se por ser um ácido forte, que interfere diretamente no pH do vinho (PALMA; BARROSO, 2002). Durante a fermentação alcoólica seus teores diminuem por consequência da insolubilização e precipitação sob a forma de cristais de bitartrato de potássio (JACKSON, 2008). Por isso, sua concentração é um importante parâmetro de controle na estabilização do vinho.

A concentração de ácidos orgânicos influencia o equilíbrio do sabor, e também a estabilidade química e pH do meio. O equilíbrio de acidez é uma característica essencial nos vinhos, sendo que em excesso realça a percepção de sabor ácido e adstringência, enquanto que a baixa acidez reduz a harmonia do vinho (ROMERO; MUÑOZ, 1993). Portanto, é importante quantificar os ácidos orgânicos que estão presentes no mosto ou vinho para o controle da qualidade.

5.4 COMPOSTOS FENÓLICOS

Os compostos fenólicos são constituintes fundamentais dos vegetais, presentes principalmente em plantas, raízes e frutas. Estes compostos são originados do metabolismo secundário das plantas, sendo essenciais para o seu crescimento e reprodução, além disso, são formados em condições de estresse como, infecções, radiações ultravioleta e elevadas precipitações (JACKSON, 2008; MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

Na uva estes compostos são encontrados principalmente nas cascas e sementes. No vinho são produzidos pelo metabolismo das leveduras, extraídos da polpa, casca e semente das uvas durante o período de maceração (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006). As uvas e os vinhos contêm uma série de compostos fenólicos. Esses compostos são componentes importantes do vinho e estão diretamente relacionados com os parâmetros de qualidade, como também contribuem para as características sensoriais, como adstringência, cor e aroma (JACKSON, 2008). Eles também têm atraído muito interesse devido às suas propriedades antioxidantes e seus efeitos potencialmente benéficos para a saúde (GRIS et al., 2011a; GRIS et al., 2011b; GRIS et al. 2013). A composição fenólica dos vinhos apresenta uma grande variação de acordo com as condições ambientais e climáticas, tipo de solo, variedade de uva, grau de maturação e práticas enológicas empregadas, como a duração do processo de maceração, controle da fermentação e armazenamento dos vinhos (GRANATO; KATAYAMA; CASTRO, 2010; STOCKHAM et al., 2013). Os polifenóis das uvas e dos vinhos são classificados em dois grupos, compostos flavonoides e não-flavonoides, suas estruturas químicas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Estrutura geral dos compostos fenólicos flavonoides e não-flavonoides e os seus principais derivados indicando a substituição do radical.

(Continua)

ESTRUTURA GERAL	EXEMPLOS				
COMPOSTOS FLAVONOIDES					
Antocianinas					
A)					
	Pelargonidina Delfinidina Cianidina Petunidina Peonidina Malvidina	R₁ H OH OH OH OCH ₃ OCH ₃	R₂ H OH H OCH ₃ H OCH ₃		
Flavanóis					
B) Flavan-3-ols					
	(+)-catequina (-)-epicatequina	R₁ OH H	R₂ H OH	R₃ H H	
C) Procianidinas					
	B1 B2 B3 B4	R₁ OH OH H H	R₂ H H OH OH	R₃ H OH H OH	R₄ OH H OH H
Flavonóis					
D)					
	Campferol Quercetina Miricetina	R₁ H OH OH	R₂ H H OH		

Tabela 1 - Estrutura geral dos compostos fenólicos flavonoides e não-flavonoides e os seus principais derivados indicando a substituição do radical.

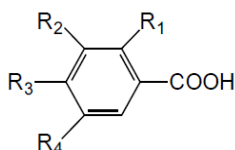
(Conclusão)

ESTRUTURA GERAL **EXEMPLOS**

COMPOSTOS NÃO-FLAVONOIDES

Ácidos hidroxibenzoicos

E)



Ác. gálico

R₁

R₂

R₃

R₄

H

OH

OH

OH

Ác. *p*-

H

H

OH

H

hidroxibenzoico

Ác. protocateico

H

OH

OH

H

Ác. vanílico

H

OCH₃

OH

H

Ác. siríngico

H

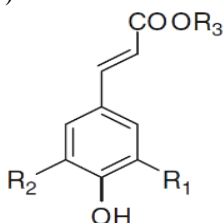
OCH₃

OH

OCH₃

Ácidos hidroxicinâmicos

F)



Ác. *p*-cumárico

R₁

R₂

R₃

H

H

H

Ác. cafeico

OH

H

H

Ác. ferúlico

OCH₃

H

H

Ác. *p*-caftárico

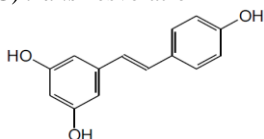
OH

H

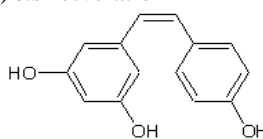
C₄H₅O₅

Estilbenos

G) *trans*-resveratrol

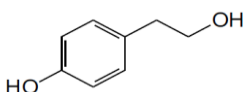


H) *cis*-resveratrol



Tirosol

I)



Fonte: Adaptado de Ribéreau-Gayon et al. (2006); Jackson (2008) e Moreno-Arribas e Polo (2009).

5.4.1 Compostos flavonoides

Os flavonoides são uma classe de compostos fenólicos que diferem entre si pela sua estrutura química e propriedades particulares. Os principais flavonoides presentes nos vinhos tintos são as antocianinas, flavanóis e flavonóis, sendo responsáveis pela cor e estrutura dos vinhos (JACKSON, 2008; GONÇALVES; ROCHA; COIMBRA, 2012).

Antocianinas

Em uvas estes compostos são extraídos das cascas, e em algumas variedades na polpa. A estrutura das antocianinas consiste em dois anéis aromáticos ligados a um anel heterocíclico oxigenado, o cátion *flavilium* (Tabela 1A) (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). As antocianinas são os principais compostos fenólicos envolvidos na cor dos vinhos tintos (RIVERO-PÉREZ; MUÑIZ; GONZÁLES-SANJOSÉ, 2008). As principais antocianinas da uva tinta são as delphinidina, cianidina, petunidina, peonidina, malvidina e pelargonidina. Em variedades de *Vitis vinifera* L., os pigmentos majoritários são na forma de 3-glicosídeos, sendo a malvidina-3-glicosídeo o pigmento predominante. Em outras espécies americanas e híbridas, as antocianinas 3,5-diglicosídeo são as antocianinas majoritárias (JACKSON, 2008; ALBERTS; STANDER; VILLIERS, 2012; GONÇALVES; ROCHA; COIMBRA, 2012).

A biossíntese de antocianina na uva é normalmente influenciada por uma série de fatores ambientais, tais como a exposição à luz solar, irradiação ultravioleta, temperatura do ar e precipitação, assim como a variedade de uva e as práticas vitícolas utilizadas. Estes fatores podem modificar significativamente a composição das antocianinas da baga da uva, e o teor final no vinho (HE et al., 2010).

Durante o processo de envelhecimento do vinho muitas reações podem conduzir à formação de novos compostos, tais como a transformação de antocianinas livres em pigmentos mais estáveis, como as proantocianidinas (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). Durante esta etapa os compostos fenólicos participam de numerosas reações químicas, como a copigmentação, autoassociação, condensação mediada por acetaldeído e reações enzimáticas gerando *o*-quinonas (MAZZA; MINIATI, 1993; MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). As antocianinas são progressivamente transformadas em pigmentos oligoméricos e poliméricos que dão origem a alterações significativas na cor, que passa

do vermelho brilhante para tons vermelho-tijolo, devido à perda parcial do cátion *flavilium* (MONAGAS; GOMÉZ-CORDOVÉS; BARTOLOMÉ, 2006; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). A composição de antocianina no vinho depende do teor inicial da uva, das técnicas de extração e de vinificação empregadas, assim como a idade do vinho (JACKSON, 2008).

Flavanóis

Os flavanóis presentes nas uvas são representados principalmente pelos flavan-3-ols e as proantocianidinas. A composição de flavanóis nas uvas é dependente do desenvolvimento da planta em diferentes climas e das condições genéticas. A síntese destes compostos ocorre principalmente nas sementes, iniciando após o período de floração, mas também podem ser encontrados em alta concentração nas cascas das uvas. Em geral, maior teor destes compostos é encontrado no período da *véraison*, depois diminui lentamente até a maturação plena. Posteriormente, permanece relativamente constante (GONZÁLEZ-MANZANO; RIVAS-GONZALO; SANTOS-BUELGA, 2004; MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

Nas uvas e nos vinhos os principais flavan-3-ols monômeros são a (+)-catequina e a (-)-epicatequina, sendo a catequina o composto majoritário (Tabela 1B) (GÓMEZ-ALONSO; GARCÍA-ROMERO; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2007; KELEBEK et al., 2010). Estes compostos são extraídos da casca e semente das uvas durante a vinificação, no envelhecimento passam por transformações estruturais através de reações de oxidação e condensação, com forte influência sobre a cor e a adstringência dos vinhos. As interações dos flavan-3-ols com as antocianinas através de processos copigmentação são consideradas cruciais para a definição e a estabilidade da cor dos vinhos tintos, bem como o seu envolvimento na formação de novos pigmentos durante o envelhecimento do vinho, como as proantocianidinas (GONZÁLEZ-MANZANO; RIVAS-GONZALO; SANTOS-BUELGA, 2004; JACKSON, 2008).

As proantocianidinas das uvas e dos vinhos, também conhecidas como taninos condensados, são oligômeros e polímeros de catequina e epicatequina (Tabela 1C). Estes compostos são formados durante o processo de envelhecimento dos vinhos, sendo responsáveis pela cor e adstringência (JACKSON, 2008). Efeitos benéficos à saúde têm sido atribuídos aos flavan-3-ols monômeros e as proantocianidinas na inibição da peroxidação lipídica (GRIS et al., 2011b).

Flavonóis

Os flavonóis, outra classe de flavonoides, são caracterizados pela presença de uma insaturação no anel heterocíclico e um grupamento hidroxila na posição três (Tabela 1D). Esses compostos encontram-se na forma de glicosídeos em plantas, e nas uvas estão localizados nas cascas (MATTIVI et al., 2006). Os principais flavonóis encontrados nos vinhos são a quercetina, campferol e miricetina, sendo a quercetina majoritária nas uvas (FANG et al., 2007).

Os flavonóis exercem papel importante na proteção contra radiação ultravioleta, eles também participam da interação planta patógeno. A biossíntese desses compostos acontece na floração e continua após a *véraison*, sendo influenciada pela exposição à luz. Desta forma, cada variedade possui um perfil de compostos flavonóis específico, que esta relacionada à quantidade encontrada nas cascas das uvas, fatores genéticos e ambientais (MATTIVI et al., 2006; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006; MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). Os flavonóis também estão envolvidos na estabilização da cor dos vinhos tintos através do processo de copigmentação com as antocianinas (JACKSON, 2008). E são importantes do ponto de vista nutricional, sendo compostos bioativos amplamente distribuídos em plantas alimentares (MATTIVI et al., 2006).

5.4.2 Compostos não-flavonoides

Os compostos não-flavonoides da uva e do vinho compreendem os ácidos fenólicos e seus derivados fenólicos como os estilbenos e o tirosol. Os ácidos fenólicos consistem em dois grupos, derivados do ácido hidroxibenzoico e derivados do ácido hidroxicinâmico, 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. Dentre os derivados hidroxibenzoicos presentes na uva e no vinho destacam-se os ácidos gálico, protocateico, vanílico, siríngico e *p*-hidroxibenzoico, que possuem estrutura comum C6-C1 (Tabela 1E); enquanto os derivados hidroxicinâmicos, são compostos aromáticos com três carbonos que formam uma cadeia lateral (C6-C3), sendo os mais comuns os ácidos cafeico, *p*-caftárico, ferúlico e *p*-cumárico (Tabela 1F) (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006).

Nas uvas e nos vinhos, os principais ácidos fenólicos são os ácidos hidroxicinâmicos, que se encontram na casca e polpa, sob a

forma de ésteres tartáricos. Estes compostos têm um papel importante nas reações de oxidação que conduzem ao acastanhamento dos mostos e vinhos, e ainda participam de reações com antocianinas, agindo como copigmentos (JACKSON, 2008). Os ácidos hidroxibenzoicos encontram-se nas uvas na forma de ésteres, durante a elaboração e armazenamento do vinho vão sofrendo uma hidrólise lenta, estando presentes de forma livre. Embora não exerçam uma influência direta no sabor dos vinhos, os ácidos fenólicos estão implicados no aparecimento de fenois voláteis que conduzem a alterações aromáticas (RIBÉRAU-GAYON et al., 2006).

Os estilbenos constituem um grupo de moléculas que são caracterizados pela estrutura básica com união de dois anéis por uma dupla ligação, para formar o 3,5,4'-trihidroxiestilbeno. Esta ligação dupla é responsável pelas duas formas isômeras *cis* e *trans*-resveratrol presentes em diversas espécies de plantas (Tabela 1G e 1H) (STERVBO; VANG; BONNESEN, 2007; GAMBINI et al., 2013). O *trans*-resveratrol é o estilbeno mais abundante em uvas, enquanto que o isômero *cis* é formado durante o processo de vinificação. O teor de *trans*-resveratrol do vinho é proveniente das uvas, principalmente de suas cascas e sementes. Maiores concentrações deste composto são encontradas em vinhos tintos de variedades de *Vitis vinifera* L. (MATTIVI, 1993; FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012; GAMBINI et al., 2013). Esse isômero é produzido por plantas em resposta à infecção por fungos, ou por exposição ao estresse como tratamentos químicos pós-colheita (luz ultravioleta e aplicação de herbicidas), atuando como fitoalexinas em resposta a estes fatores causado pelo meio ambiente. A presença de resveratrol em uvas e vinhos varia muito conforme os fatores agrônômicos e climáticos, região geográfica, variedade de uva, condições de estresse da planta e práticas enológicas empregadas (STERVBO; VANG; BONNESEN, 2007; FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012). Elevadas concentrações de estilbenos foram encontradas em vinhos tintos elaborados com uvas cultivadas na região de São Joaquim, Santa Catarina, com um total médio de 27,4 mg/L (GRIS et al., 2011a).

O metabolismo das leveduras pode formar compostos fenólicos não-flavonoides adicionais, o mais prevalente é tirosol (Tabela 1I). O tirosol [2-(4-hidroxifenil) etilalcool] é um metabólito secundário da tirosina [3-(4-hidroxifenil)-alanina] formado pelas leveduras durante a fermentação alcoólica. Sua síntese está diretamente relacionada com a quantidade de aminoácidos presentes no mosto (JACKSON, 2008). Estudos mostram grande importância dos teores de estilbenos e tirosol no aumento da capacidade antioxidante e diminuição dos níveis

lipídicos promovido pelo consumo do vinho, demonstrando importante atividade biológica destes compostos (GRIS et al., 2011a).

6 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

As reações de oxidação nas células induzem a formação de radicais livres no organismo. As espécies reativas de oxigênio têm sido relatadas por atuarem através de diferentes vias moleculares para desempenhar papel importante em diversos processos patológicos associados com o envelhecimento, incluindo doenças cardiovasculares, certos tipos de câncer, hipertensão, inflamação, distúrbios neurológicos, diabetes e doença crônica renal. O aumento dos níveis destes compostos químicos, que são altamente reativos, pode danificar lipídios, proteínas e o DNA. As espécies reativas de oxigênio podem ser inibidas pelos sistemas de defesa antioxidantes, que podem ser enzimáticos, não enzimáticos ou provindos da dieta, como os polifenóis (FERNÁNDEZ-PACHÓN et al., 2004; MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

Os fenólicos são excelentes doadores de hidrogênio, seus radicais são relativamente estáveis devido ao deslocamento de elétrons desemparelhados em torno do anel aromático, o que faz com que eles apresentem alta capacidade antioxidante através eliminação de radicais livres (JACKSON, 2008). Os compostos fenólicos naturalmente presentes em vegetais e frutas como a uva tem merecido destaque devido a seus efeitos positivos na saúde (GRANATO; KATAYAMA; CASTRO, 2010).

Os polifenóis do vinho tinto têm sido estudados por exercer um potente efeito antioxidante que impede a oxidação da lipoproteína de baixa densidade (LDL), apresentam propriedades anticarcinogênicas, anti-inflamatória, atividade neuroprotetora, hipolipemiante e proteção contra doenças cardiovasculares (GRIS et al., 2011a; FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012; GRIS et al., 2013). Além disso, a atividade antioxidante tem sido descrita por promover outros efeitos biológicos incluindo a inibição da agregação de plaquetas e da proliferação de células. O efeito biológico do consumo do vinho depende da biodisponibilidade dos polifenóis, que varia muito dependendo da variedade de uva e das formas que a contêm (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

A atividade antioxidante é considerada uma das mais importantes características dos vinhos, e esta associada com a estrutura química de cada composto fenólico, que é influenciada por diferentes regiões de cultivo, variedade da uva, estágio de maturação, condições climáticas,

práticas enológicas e tempo de envelhecimento (BURIN et al., 2011a; STOCKHAM et al., 2013; COLETTA et al., 2014).

Diferentes métodos *in vivo* e *in vitro* para avaliação da atividade antioxidante dos vinhos são empregados. Os métodos mais utilizados incluem o ABTS [2,2-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonicacid)] e DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) que são baseados na captura de radicais livres; a capacidade de redução do ferro (FRAP); a capacidade de absorbância do radical oxigênio (ORAC) e a inibição da peroxidação lipídica através da medida das substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS). Todos os métodos são classificados como não competitivos em que o antioxidante interage com a espécie reativa. Cada método possui seus princípios que são reproduzidos em diferentes 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 (FERNÁNDEZ-PACHÓN et al., 2004; RIVERO-PÉREZ; MUÑIZ; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, 2008).

CAPÍTULO 2

Fenologia da videira e caracterização dos vinhos elaborados com uvas viníferas da variedade Syrah cultivadas em diferentes regiões do estado de Santa Catarina, Brasil

Resumo

O estado de Santa Catarina possui condições climáticas favoráveis para o desenvolvimento da vitivinicultura. Considerando que a altitude da região de produção das uvas influencia a composição química dos vinhos, o presente estudo teve por objetivo o monitoramento e caracterização dos parâmetros fenológicos da videira (*Vitis vinifera* L.) variedade Syrah, e a caracterização dos vinhos elaborados com esta variedade, safras 2011 e 2012 quanto aos parâmetros enológicos clássicos, composição fenólica e atividade antioxidante *in vitro*. A variedade de uva Syrah foi implantada no ano de 2006, nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC. Os dados climáticos foram obtidos de estações meteorológicas da Epagri/CIRAM. Os principais estágios fenológicos acompanhados foram brotação, floração, maturação e maturação completa (colheita). Os vinhos foram analisados utilizando técnicas espectrofotométricas e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Os resultados demonstraram que os vinhos apresentaram características distintas de acordo com as regiões de cultivo e safras. De acordo com o somatório térmico da videira, São Joaquim foi classificado no índice de Winkler como “Região I” de clima frio, Marari e Água Doce como “Região II” de clima moderadamente frio, e Campos Novos como “Região III” de clima ameno. Os vinhos apresentaram os parâmetros enológicos clássicos adequados conforme a Legislação Brasileira. Significativos teores de compostos fenólicos e atividade antioxidante *in vitro* foram observados, destacando os vinhos AD safra 2011 e os vinhos CN e AD safra 2012. Os vinhos SJ apresentaram menores teores de compostos fenólicos, principalmente de antocianinas, em relação aos demais vinhos das outras regiões, esta região apresentou as menores temperaturas, o que pode justificar os resultados encontrados, uma vez que, a variedade Syrah é típica de cultivo em climas mais quentes. Através da análise de componentes principais foi possível separar os vinhos de acordo com as safras. Estes resultados demonstram que as condições climáticas influenciaram as características químicas dos vinhos Syrah.

Palavras-chave: Clima. Fenologia. Vinho Syrah. Compostos fenólicos. Atividade antioxidante.

1 INTRODUÇÃO

Na viticultura as fases fenológicas da videira são importantes para caracterizar as variedades de uvas, assim como as diferentes regiões vitícolas (ORDUÑA, 2010). As fases fenológicas variam de acordo com o genótipo, condições climáticas e localização geográfica, esses fatores têm sido reconhecidos por influenciar a qualidade da videira (JACKSON; LOMBARD, 1993). As videiras são cultivadas em regimes climáticos distintos em todo o mundo, portanto, existe um regime de clima sazonal ótimo que contribui para esta qualidade (JONES; DAVIS, 2000).

As condições climáticas encontradas em algumas regiões de Santa Catarina, Brasil, são promissoras ao desenvolvimento da vitivinicultura. O estado tem sua tradição vitivinícola consolidada com a produção de uvas americanas e híbridas. No entanto, uma nova viticultura começou a ser implantada no estado, com base em vinhedos localizados em regiões consideradas de altitude (900 metros acima ao nível do mar), com o propósito de produzir videira (*Vitis vinifera* L.) para elaboração de vinhos de qualidade e aumentar a competitividade do vinho brasileiro pelo fortalecimento da identidade nacional (PROTAS; CAMARGO, 2011).

O *terroir* encontrado nas regiões vitícolas de Santa Catarina vêm estimulando a investigação das variedades que melhor se adaptam a estas regiões. No ano de 2006 diferentes variedades de uvas, procedentes da Itália, foram implantadas em regiões de altitude do estado de Santa Catarina buscando contribuir para o desenvolvimento do setor. Estudos anteriores já demonstraram a grande potencialidade de produção de uvas viníferas (FALCÃO et al., 2010; GRIS et al., 2010; BORGHEZAN et al., 2011; BURIN et al., 2011b) e vinhos (BURIN et al., 2011a; GRIS et al., 2011a; GRIS et al., 2011b; GRIS et al., 2013; MALINOVSKI, 2013) em determinadas regiões vitícolas do estado. O conhecimento do potencial fenológico de produção é fundamental para elaboração de vinhos de qualidade.

A qualidade dos vinhos esta relacionada com a sua composição química, e os compostos fenólicos constituem um dos parâmetros mais importantes, pois contribuem para as características sensoriais, em particular a cor, adstringência e sabor. Além disso, as suas propriedades antioxidantes estão associadas a efeitos cardioprotetores e outros benefícios à saúde (KELEBEK et al., 2010; GÓMEZ-GALLEGO et al., 2012). Durante o armazenamento dos vinhos, os compostos fenólicos participam de numerosas reações químicas, especialmente a oxidação,

polimerização e copigmentação com as antocianinas que são as principais responsáveis pelas modificações na cor (MAZZA; MINIATI, 1993; GARCÍA-FALCÓN et al., 2007; HE et al., 2010). Estas reações que ocorrem durante o envelhecimento alteram também capacidade antioxidante dos vinhos (MONAGAS; GÓMEZ-CORDOVÉS; BARTOLOMÉ, 2006).

A composição fenólica dos vinhos depende de vários fatores entre eles: do estágio de maturação das uvas na colheita, tecnologia de vinificação e condições climáticas específica das regiões de cultivo (GRANATO; KATAYAMA; CASTRO, 2010; STOCKHAM et al., 2013). Sua determinação química é utilizada com o intuito de conhecer as características da região de produção, e assim encontrar os fatores determinantes da expressão de um *terroir*.

Neste contexto, o presente estudo teve por objetivo o monitoramento e caracterização dos parâmetros fenológicos da videira (*Vitis vinifera* L.) variedade Syrah, e a caracterização dos vinhos elaborados com esta variedade, safras 2011 e 2012 quanto aos parâmetros enológicos clássicos, composição fenólica e atividade antioxidante *in vitro*. A variedade de uva Syrah foi implantada em 2006, em vinhedos localizados nas regiões de Marari, Água Doce, Campos Novos e São Joaquim, estado de Santa Catarina, em altitudes acima de 900 metros do nível do mar. O estudo buscou estabelecer relação entre a adaptação desta variedade às condições climáticas destas regiões vitícolas do estado catarinense, e à elaboração de vinhos de qualidade.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

2.1.1 Amostras e local

O estudo foi realizado com vinhos tintos da variedade Syrah provenientes do cultivo de quatro diferentes regiões de altitude (900 metros acima do nível do mar) do estado de Santa Catarina, Brasil, durante o ciclo fenológico 2010/2011 (safras 2011) e ciclo fenológico 2011/2012 (safra 2012).

Os vinhedos em estudo estão localizados nas seguintes áreas experimentais: 1) Unidade São Joaquim - Epagri - Estação Experimental, localizada no Município de São Joaquim (SJ), com altitude de 1415 metros, latitude 28°16'50"S e longitude 49°57'00"W. 2) Unidade Campos Novos - Epagri - Estação Experimental, localizada no

município de Campos Novos (CN), com altitude de 965 metros, latitude 27°19'83"S e longitude 50°49'18"W. 3) Unidade Tangará - localizada na Serra do Marari (Mr) - Vinícola Pisani, a uma altitude de 1059 metros, latitude 27°12'24"S e longitude 51°06'96"W. 4) Unidade Água Doce - Vinícola Villaggio Grando, localizada no município de Água Doce (AD), com altitude de 1300 metros, latitude 26°43'53"S e longitude 51°30'26"W.

Os vinhedos foram implantados em 2006, conduzido em sistema tipo espaldeira, com espaçamento de plantio de 3,00 m entre filas e 1,50 m entre plantas. As mudas da variedade de uva Syrah, clone Italiano ENTAV 470, foram enxertadas com porta-enxerto Paulsen 1103 113F.

2.1.2 Microvinificação

As uvas da variedade Syrah foram colhidas quando atingiram o teor de sólidos solúveis totais de 18,9 e 19,2 °Brix (São Joaquim); 16,1 e 19,36 °Brix (Campos Novos); 16,03 e 19,58 °Brix (Marari) e 15,7 e 17,8 °Brix (Água Doce), nos ciclos 2010/2011 (safra 2011) e 2011/2012 (safra 2012), respectivamente. Em seguida foram transportadas até a Epagri (Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina) de Videira, SC, onde foram elaborados os vinhos a partir da microvinificação sob iguais condições. As uvas foram separadas dos cachos e mantidas em um tanque de aço inoxidável (20 L). O período de maceração foi de 10 dias, com duas remontagens diárias. O mosto foi separado das partes sólidas e transferido para um tanque de aço inoxidável. Antes de iniciar a fermentação alcoólica, foi adicionado no mosto um agente sulfitante comercial (20 g/100 Kg de mosto, correspondendo a 10 mg/L de SO₂ livre) (Noxitan, Pascal Biotech, Paris), e para início da fermentação alcoólica foram adicionadas cepas de *Saccharomyces cerevisiae* (20 g/100 Kg) (Fermol Rouge, Pascal Biotech). O consumo de ácido málico pelas bactérias lácticas ocorreu espontaneamente, sem a adição de bactérias selecionadas. Após a fermentação alcoólica os vinhos foram estabilizados em câmara fria por 20 dias e adicionados de SO₂ livre (40 mg/L) (Noxitan, Pascal Biotech, Paris) e em seguida engarrafados.

Os vinhos safra 2011 foram analisadas com dois anos de guarda e os vinhos safra 2012 com um ano de guarda. Para efeito deste estudo os vinhos foram codificados como vinhos Mr, AD, CN e SJ, correspondente aos vinhos elaborados com uvas cultivadas nas regiões de Marari, Água Doce, Campos Novos e São Joaquim, respectivamente.

2.1.3 Reagentes

Os reagentes utilizados na realização das análises como acetonitrila e metanol foram de grau cromatográfico. O ácido acético, ácido fosfórico, ácido fórmico e demais reagentes foram de grau analítico. A água utilizada para as análises foi obtida através de sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Massachusetts, USA). Todos os solventes utilizados como fase móvel foram previamente filtrados em membrana com poros de 0,45 µm (Millipore) e desgasificados antes do uso.

Os padrões catequina, epicatequina, ácidos gálico, cafeico, *p*-cumárico, ferúlico, *trans*-caftárico, vanílico, siríngico, protocateico, elágico, tirosol, *trans*-resveratrol, quercetina, miricetina e campferol, assim como os reagentes Folin-Ciocalteu, DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl), ABTS [2,2-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonicacid)] e TPTZ (2,4,6-tri(2-piridil)-s-triazina sulfônico) foram obtidos na Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, USA). Os padrões das antocianinas (malvidina-3-glicosídeo, delphinidina-3-glicosídeo, cianidina-3-glicosídeo e peonidina-3-glicosídeo) e de ácidos orgânicos (ácidos tartárico, málico, láctico, cítrico e succínico) também foram obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, USA). O reagente 4-dimetilaminocinamaldeído (DMACA) foi adquirido da empresa Fluka (Steinheim, Alemanha). Todos os reagentes apresentaram pureza maior do que 95 %.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Monitoramento Climático

O monitoramento das condições climáticas foi realizado através da coleta de dados das estações meteorológicas automáticas implantadas em cada unidade experimental pertencentes à EPAGRI/Ciram (Centro de Informações de Recursos Ambientais e Hidrometeorologia de Santa Catarina) – Florianópolis/SC. Estes dados foram processados e dispostos em tabelas acessíveis através de um Sistema de informação (em Base-Web-Epagri/Ciram).

Os parâmetros climáticos determinados foram: temperatura do ar máxima, média e mínima do ar (°C); amplitude térmica (°C); precipitação pluviométrica (mm) e umidade relativa do ar (%). A caracterização climática de cada unidade foi calculada através do índice

bioclimático vitícola, correspondente a soma térmica em graus-dias acumulados (GDD).

Para calcular o GDD utilizou-se os dados de temperatura do ar, pela seguinte fórmula: $GDD = \sum_{\text{máximo}} \{[(T_{\text{máxima}} + T_{\text{mínima}})/2] - 10,0\}$, sendo 10 °C a temperatura base para a videira, segundo Hall e Jones (2010). Para o cálculo, considerou-se a média das temperaturas registradas entre os subperíodos da brotação à colheita das uvas para cada área experimental. As classificações das regiões foram de acordo com Winkler (WINKLER, 1974), sendo as mesmas classificadas conforme o desenvolvimento fenológico da variedade Syrah.

2.2.2 Fenologia

Para a definição dos estágios fenológicos das videiras foi utilizada a escala BBCH (LORENZ et al., 1995). Os principais estágios de desenvolvimento acompanhados foram: Brotação (BBCH07) - considerada quando 50 % das gemas estão no estágio de ponta verde; Floração (BBCH65) - quando 50 % das flores estão abertas; Maturação (BBCH85) - sendo quando 50 % das bagas mudam de coloração; e Maturação completa (colheita) - estabelecida com base na avaliação da composição química das bagas e sanidade das plantas. Dessa forma, foi caracterizado o número de dias entre cada subperíodo fenológico para a variedade Syrah, e com a média destas, definida para cada unidade experimental (BOCK et al., 2011).

2.2.3 Parâmetros enológicos

Os parâmetros enológicos clássicos dos vinhos foram realizadas quanto ao pH (pHmetro 220 MP Metler-Toledo), acidez total titulável (ATT), acidez volátil, teor alcoólico, anidrido sulfuroso livre e anidrido sulfuroso total de acordo com métodos da Organização Internacional da Videira e do Vinho (OIV, 2009; OIV, 2011). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

2.2.4 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*-difenóis, ésteres tartáricos, antocianinas monoméricas totais, polimerizadas e copigmentadas, medidas da cor e, atividade antioxidante *in vitro*.

Composição fenólica

O teor de polifenóis totais (PT) nos vinhos foi determinado pela reação com o reagente de Folin-Cicalteu, descrito Singleton e Rossi (1965). Em meio alcalino os compostos fenólicos presentes na amostra são reduzidos em óxidos de cor azul, com leitura de absorvância na faixa de 760 nm em espectrofotômetro, sendo o resultado expresso em equivalentes de ácido gálico (GAE, mg/L) dentro de uma curva padrão.

Os polifenóis não-polimerizados (PNP) foram determinados segundo o método descrito por Paronetto (1977), que consiste na reação da vanilina, um aldeído relativamente estável em altas concentrações de H_2SO_4 , que reage com o anel do floroglucinol da catequina nas posições C6 e C8, formando um complexo de coloração vermelha (vanilina-catequina) com leitura em 500 nm. Os resultados foram expressos em catequina mg/L.

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

A determinação dos flavanóis totais (FLVA) foi realizada utilizando o 4-dimetilaminocinamaldeído (DMACA), segundo o método de Arnous, Makris e Kefalas (2002). Os resultados foram expressos em catequina mg/L.

A determinação dos *orto*-difenóis (OD) foi realizada de acordo com Flanzy e Aubert (1969), utilizando o reativo de Arnou, na qual os orto, di, e tri-fenóis presente no vinho formam compostos quelados com metais de transição, e formação de complexo do molibdeno, presente no reativo. A leitura da absorvância foi realizada no comprimento de onda de 500 nm, e o resultado obtido foi expresso em catequina mg/L.

O teor de ésteres tartáricos (ET) foi estimado segundo o método descrito por Glories (1978), através da construção da curva padrão de ácido cafeico mg/L, com leitura de absorvância em 320 nm.

O teor de antocianinas monoméricas totais (AMT) foi estimado colorimetricamente pelo método de pH diferencial segundo Giusti e Wrolstad (2001). A leitura da absorvância foi realizada no comprimento de onda de máxima absorção e a 700 nm. A concentração foi expressa em malvidina-3-glicosídeo.

O teor de antocianinas monoméricas (AM), poliméricas (AP) e copigmentadas (AC) nas amostras de vinhos foram determinados pelo método descrito por Levengood e Boulton (2004), onde a coloração do

vinho a pH 3,6 (% de copigmentação), e o grau de polimerização das antocianinas foi quantificado.

Medida da cor

A cor foi determinada utilizando as medidas de absorbâncias espectrofotométricas dos vinhos com leitura realizada diretamente em cubeta de 1 mm para 420, 520 e 620 nm (GLORIES, 1984). A intensidade de cor (IC): $A_{420\text{nm}}+A_{520\text{nm}}+A_{620\text{nm}}$; tonalidade de cor (TC): $A_{420\text{nm}}/A_{520\text{nm}}$ e densidade de cor (DC): $A_{420\text{nm}}+A_{520\text{nm}}$. A partir destes parâmetros calculou-se o percentual de coloração, sendo, % amarelo (%AM): $A_{420\text{nm}}\times 100/\text{IC}$; % vermelho (%VM): $A_{520\text{nm}}\times 100/\text{IC}$ e % azul (%AZ): $A_{620\text{nm}}\times 100/\text{IC}$.

Atividade antioxidante

A atividade antioxidante *in vitro* dos vinhos foi avaliada por três métodos, correspondentes ao FRAP, DPPH e ABTS.

A determinação da atividade antioxidante pelo método FRAP (Ferric Reduction Antioxidant Power) foi realizada pela metodologia proposta por Benzie e Strain (1996). O método consiste no potencial redutor do complexo férrico Fe^{3+} por compostos antioxidantes presentes nas amostras. O complexo férrico tripiridiltriazina (Fe^{3+}) é reduzido ao ferroso (Fe^{2+}) em meio ácido, mudando sua coloração para azul na presença de antioxidantes, com absorção de 620 nm. Os resultados foram expressos em atividade antioxidante equivalente ao Trolox (mMol TEAC por L de vinho).

O método DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) foi determinado através da ação dos antioxidantes presentes na amostra, conforme descrito por Kim, Guo e Packer (2002). A medida de absorbância do radical, antes de adicionar a amostra (A_0) e depois de 30 minutos de reação (A_f), foi realizada no comprimento de onda de 517 nm. Os resultados foram expressos em atividade antioxidante Trolox (mMol TEAC por L de vinho).

O método ABTS foi realizado conforme descrito por Re et al. (1999). Esse método é baseado na descoloração que ocorre quando o radical cátion ABTS^+ é reduzido a ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid). A absorbância do radical foi medida no tempo zero (A_0) e seis minutos após a adição da amostra (A_f), no comprimento de onda de 754 nm. A capacidade antioxidante

total das amostras foi calculada em relação à atividade do Trolox (mMol TEAC por L de vinho).

2.2.5 Análises cromatográficas

As análises cromatográficas dos vinhos foram realizadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência - CLAE (Shimadzu - Kyoto, Japão), composto por uma bomba de alta pressão modelo LC-10AT, desgaseificador a vácuo modelo DGU-14A5, injetor manual (Rheodyne) com loop de 20 μ L, comunicador de sistema modelo CBM-20A, e software LC Solutions. As separações foram realizadas em coluna de fase reversa C18 (4,6 x 250 mm, 5 μ m de tamanho de partícula - Shimadzu CLC-ODS, Kyoto, Japão) e coluna de guarda C18 (4,6 x 12,5 mm - Shimadzu L-ODS, Kyoto, Japão). A detecção dos compostos foi realizada através do detector de arranjo de fotodiodos (DAD), modelo SPD-M20A marca Shimadzu. As amostras de vinho foram filtradas em filtro de membrana PTFE 0,45 μ m (Millipore, Massachusetts, EUA) e injetadas no sistema de cromatográfico. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Compostos fenólicos

A quantificação dos compostos fenólicos flavonóis (miricetina, quercetina, campferol), flavanóis (catequina e epicatequina), derivados cinâmicos (ácidos *p*-cumárico, cafeico, ferúlico e *trans*-caftarico), *trans*-resveratrol e tirosol foram realizadas de acordo com método proposto por Ferreira-Lima, Burin e Bordignon-Luiz (2013). Foi utilizada como fase móvel água ultra pura:ácido acético (98:2 v/v) (solvente A), e água ultra pura:acetonitrila:ácido acético (58:40:2 v/v/v) (solvente B). Os compostos foram eluídos através do seguinte gradiente linear: 0-80 % de solvente B durante 55 minutos, 80-90 % de B por 15 minutos, 90-100 % de solvente B durante 20 minutos, por fim 0 % de B por 10 minutos para condicionamento da coluna, com fluxo do solvente de 1,0 mL/min. A quantificação dos compostos tirosol, catequina e epicatequina foi realizada em 280 nm, compostos da classe dos ácidos hidroxicinâmicos (cafeico, *trans*-caftárico, *p*-cumárico e ferúlico) foram quantificados em 320 nm, os compostos flavonóis (miricetina, quercetina e campferol) foram quantificados em 360 nm e o *trans*-resveratrol foi quantificado em 306 nm.

Os compostos hidroxibenzoicos (ácidos gálico, protocateico, siríngico, vanílico e elágico) foram determinados de acordo com o

método proposto por Burin et al. (2011a). A fase móvel utilizada foi constituída de água:ácido acético (98:2 v/v) como solvente A, e 20 % do solvente A com 80 % de acetonitrila como solvente B. A eluição dos compostos foi realizada na forma de gradiente: 0-30 % solvente B por 35 minutos, de 30-50 % de B por cinco minutos, 50-100 % de B durante cinco minutos, 100-0 % de B durante 15 minutos, com fluxo de 1,2 mL/min. A área dos picos foi determinada em comprimento de onda de 280 nm para todos os compostos fenólicos, com exceção do ácido elágico detectado a 254 nm.

O teor de antocianinas monoglicosídeos (malvidina, cianidina, delphinidina e peonidina) foi determinado de acordo com Revilla et al. (1999). A quantificação das antocianinas foi realizada com fase móvel A água:ácido fórmico (90:10 v/v), e fase móvel B metanol:água:ácido fórmico (45:45:10 v/v/v). O modo de eluição em gradiente foi realizado a uma concentração de solvente B de 35-95 % durante 20 minutos, de 95-100 % por 5 minutos, mantendo a concentração de 100 % por mais 5 minutos, a uma taxa de fluxo de 0,8 ml/min. A detecção dos compostos foi determinada no comprimento de onda de 520 nm.

As soluções estoque de compostos fenólicos individuais (1 g/L) foram preparadas em metanol e armazenadas no escuro à temperatura de refrigeração (4 °C). As soluções padrão de trabalho foram preparadas em um sistema de vinho sintético (solução de hidroalcoólica 12 % v/v de etanol adicionada de 5 g/L de ácido tartárico com pH final de 3,2), obtidas por diluição das respectivas soluções estoque e mantidas em condições semelhantes. A determinação e quantificação de compostos fenólicos foram realizadas por comparação entre o tempo de retenção obtido pela injeção das soluções padrão de trabalho e através da curva de calibração por sobreposição de matriz. Cada curva de calibração foi construída com cinco pontos e três repetições foram executadas para cada ponto, as concentrações dos padrões variaram de 0,01 a 200 mg/L. As áreas dos picos foram relacionadas com as concentrações das soluções estoque dos compostos.

Ácidos orgânicos

Os ácidos orgânicos (málico, tartárico, láctico, cítrico e succínico) foram determinados conforme o método de Escobal et al. (1998), com modificações. As amostras foram diluídas em água Milli-Q, filtradas em membrana PTFE 0,45 µm e injetadas no sistema cromatográfico. A separação cromatográfica foi realizada utilizando eluição isocrática. A fase móvel consistiu de água ultra pura (Milli-Q) acidificada com ácido

fosfórico (1,2 % v/v) com pH de 2,4. O fluxo do eluente foi de 0,7 mL/min, e o tempo da corrida cromatográfica foi de 40 minutos. O controle de detecção foi de 212 nm para todos os ácidos.

As soluções estoque de ácidos orgânicos (1 g/L) foram preparadas em água Milli-Q e armazenadas à temperatura de refrigeração (4 °C). As soluções padrão de trabalho foram preparadas em um sistema de vinho sintético (solução de hidroalcoólica 12 % v/v de etanol), obtidas por diluição das respectivas soluções estoque e mantidas em condições semelhantes. A determinação e quantificação dos ácidos orgânicos foram por meio da construção de uma curva de calibração por sobreposição de matriz em concentrações que variaram de 0,1 a 5 g/L.

2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística pelo programa STATISTICA 7.0 (StatSoft. Inc., 2004) e foram avaliados por meio de Análise de Variância (ANOVA), Teste de Tukey ($p < 0,05$), Matriz de Correlação e Análise de Componentes Principais (ACP). Todas as análises foram realizadas em triplicata, seguidas da média \pm desvio padrão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PARÂMETROS FENOLÓGICOS

3.1.1 Caracterização climática

Os fatores climáticos são determinantes para a obtenção de uvas destinadas a elaboração de vinhos de qualidade, portanto, o clima é um dos fatores que pode alterar as características das uvas e conseqüentemente dos vinhos. Os parâmetros climáticos monitorados durante as fases fenológicas de brotação a colheita das uvas viníferas variedade Syrah cultivada nas regiões de Marari, Água Doce, Campos Novos e São Joaquim, SC, nos ciclos fenológicos 2010/2011 e 2011/2012, estão apresentados na Figura 1.

As médias das temperaturas máximas registradas compreendendo o período de brotação a colheita das uvas nos diferentes locais de cultivo variaram de 17,9 a 27,1 °C no ciclo 2010/2011, e 19,0 a 28,2 °C no ciclo 2011/2012, como mostra a Figura 1A e 1B. Neste mesmo período, a média das temperaturas mínimas foi de 8,4 a 17,1 °C, ciclo 2010/2011 e

9,3 a 17,4 °C, ciclo 2011/2012 (Figura 1C e 1D), e as médias das temperaturas médias variaram de 12,5 a 21,2 °C e 13,4 a 21,7 °C para ambos os ciclos (Figura 1E e 1F). As maiores temperaturas do ar registradas, tanto para as máximas, mínimas e médias, foram para a região de Campos Novos. A região de São Joaquim apresentou as menores temperaturas. Segundo Tonietto e Carbonneau (2004), o clima vitícola de São Joaquim pode ser classificado como “frio, de noites frias e úmido”.

Entre os quatro locais avaliados neste estudo, as altitudes dos vinhedos variam entre 965 a 1415 metros acima do nível do mar. As temperaturas do ar mais elevadas foram registradas em regiões mais baixas, como Campos Novos, e as temperaturas do ar mais baixas foram registradas em regiões mais altas como São Joaquim. As regiões de Marari e Água Doce obtiveram temperaturas intermediárias entre os locais, sendo estas muito próximas. De acordo com Jackson (2008), a temperatura anual tende a diminuir cerca de 0,5 °C por cada 100 m de altitude, assim, a altitude pode afetar significativamente a maturação da uva. Segundo Hall e Jones (2010) a temperatura do ar durante o período de crescimento é considerada um fator importante na produção e qualidade das uvas, pois o crescimento da videira é regulado principalmente pelo ciclo de temperatura anual, a qual influencia a coloração das uvas (TONIETTO; CARBONNEAU, 2004; JACKSON, 2008).

O volume total de chuva registrado durante o período fenológico de brotação a colheita das uvas no ciclo de 2010/2011 variou de aproximadamente 900 mm para Marari, 1100 mm para Água Doce e Campos Novos, e 1500 mm para São Joaquim. Já para o ciclo de 2011/2012 os índices foram mais baixos, registrando um total de 900 mm para Marari, Campos Novos e São Joaquim, e 700 mm para Água Doce, isso demonstra que este ciclo foi mais seco que o anterior. O período fenológico com maior percentual de dias de chuvas registradas compreende as fases entre floração/maturação para ambos os ciclos (Figura 1G e 1H), sendo que, para a região de Água Doce o ciclo 2010/2011 apresentou 57 % a mais de chuva que o ciclo 2011/2012. Estes índices podem ser considerados elevados para o desenvolvimento da videira, uma vez que, durante todo o ciclo fenológico, o ideal é que a precipitação apresente valores próximos de 700 a 800 mm (JACKSON; LOMBARD, 1993).

Com relação ao volume total de chuvas registradas durante o período de brotação a colheita das uvas entre os quatro locais de cultivo, o ciclo 2010/2011 apresentou uma soma total de 1200 mm de chuvas a

mais do que o ciclo 2011/2012, correspondente a 26,08 %. A região de São Joaquim foi mais chuvosa durante o ciclo 2010/2011, e apresentou aproximadamente 40 % a mais de precipitação do que Marari, e 26,66 % a mais do que as regiões de Água Doce e Campos Novos. O excesso de chuvas, principalmente durante a maturação, favorece a ocorrências de doenças fúngicas e aumenta à incidência de podridões, consequentemente, o processo de maturação é atrasado ou não concluído devido à baixa radiação solar e alta disponibilidade de água no solo (JACKSON; LOMBARD, 1993; FAVERO et al., 2011).

Estes elevados volumes de chuvas registrados durante o ciclo fenológico 2010/2011 podem ser devido à ocorrência do fenômeno *El Niño* no ano de 2010. O *El Niño* é um fenômeno climático (atmosférico-oceânico), que causa alterações significativas nas temperaturas das águas superficiais do Oceano Pacífico, tendo efeito sobre o clima regional e global. Tais alterações modificam o sistema climático de intensidade de vento e consequentemente de distribuição das chuvas a nível mundial nas regiões tropicais e de latitudes medianas (CPETC, 2014).

A umidade relativa do ar das regiões vitícolas estudadas variou em torno de 70 a 80 % (Figura 1I e 1J). Para o ciclo 2010/2011 os valores foram maiores para a região de Água Doce, que apresentou 92 % de UR durante a fase de maturação a colheita, evidenciando um período mais úmido. As amplitudes térmicas obtidas durante os ciclos estudados foram muito semelhantes para todos os locais, com valores próximos a 10 °C (Figura 1K e 1L).

Figura 1 - Parâmetros climáticos obtidos durante as fases fenológicas de brotação á colheita das uvas cultivadas nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, ciclos 2010/2011 e 2011/2012.

(Continua)

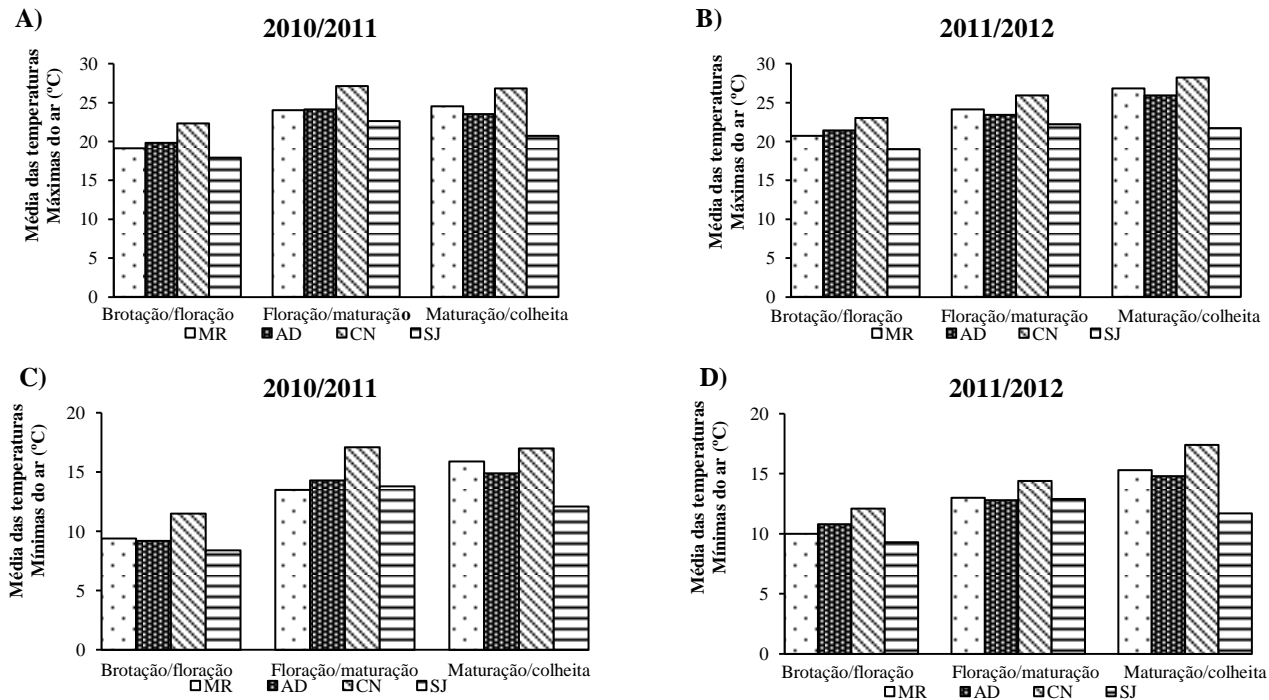


Figura 1 - Parâmetros climáticos obtidos durante as fases fenológicas de brotação á colheita das uvas cultivadas nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, ciclos 2010/2011 e 2011/2012.

(Continua)

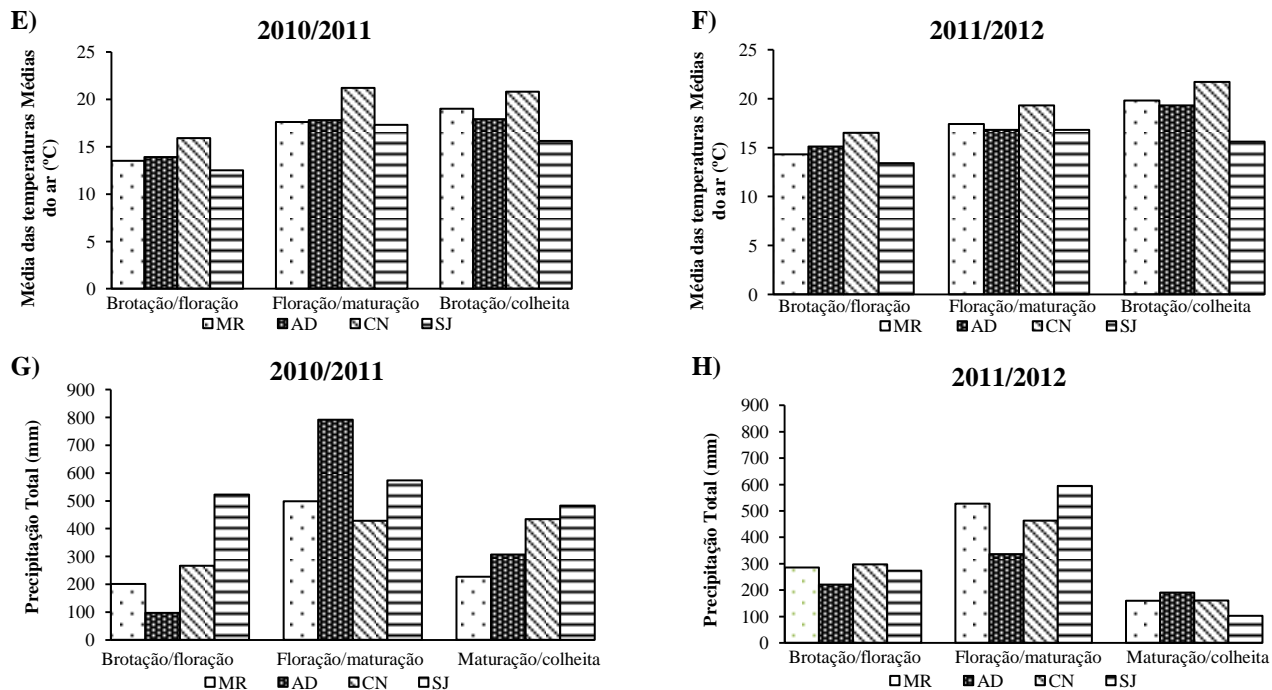
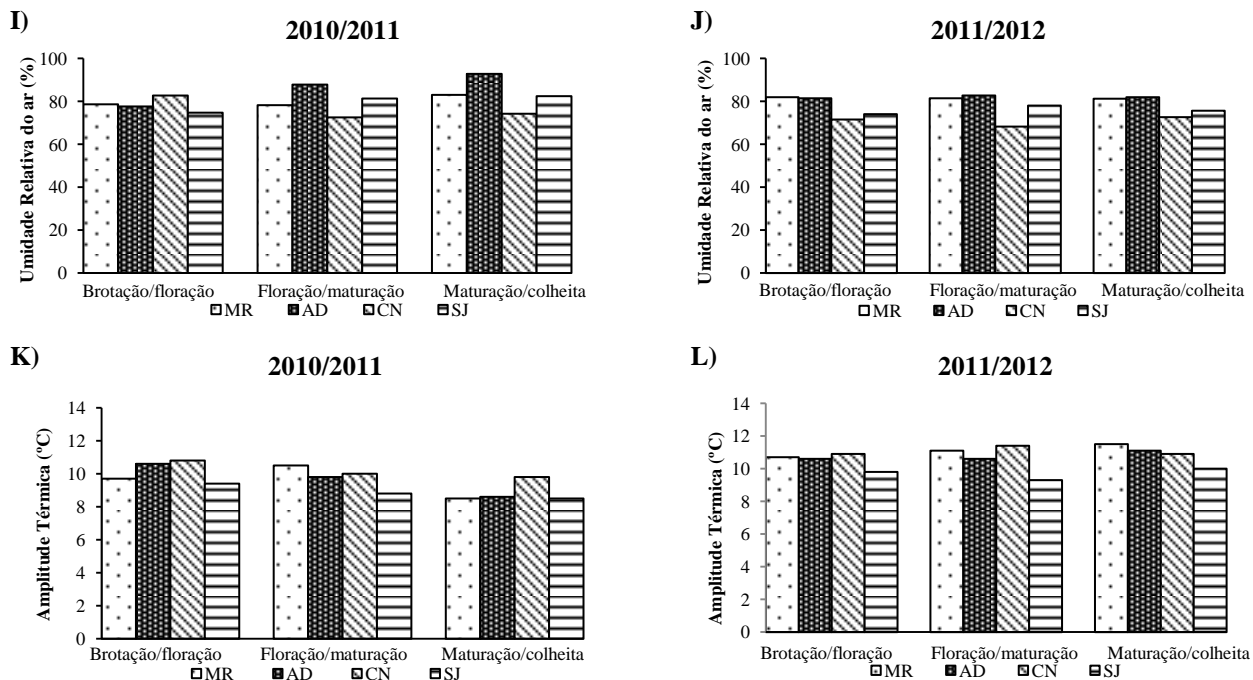


Figura 1 - Parâmetros climáticos obtidos durante as fases fenológicas de brotação á colheita das uvas cultivadas nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, ciclos 2010/2011 e 2011/2012.

(Conclusão)



3.1.2 Índice bioclimático

A determinação do somatório térmico necessário para a videira completar seu ciclo fenológico é importante para a viticultura, pois identifica e compara o clima das regiões vitícolas, sua variabilidade e ainda estabelece grupos de regiões produtoras de uvas, tendo grande semelhança com o clima (TONIETTO; CARBONNEAU, 2004). Os resultados do somatório térmico de graus-dias acumulados (GDD) nos ciclos 2010/2011 e 2011/2012 para a videira variedade Syrah, nos locais de cultivo de São Joaquim, Campos Novos, Água Doce e Marari, estão representados na Figura 2. Conforme observado, os períodos dos principais estágios fenológicos da videira para dois ciclos foram semelhantes considerando o mesmo local de cultivo.

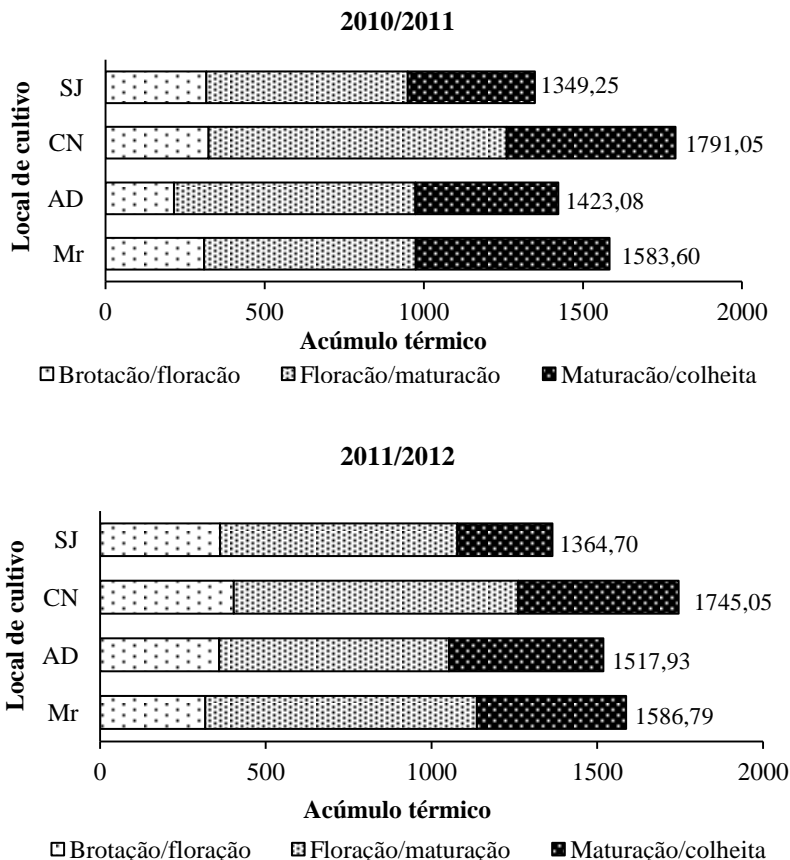
Nos dois ciclos avaliados, uma ocorrência mais precoce do ciclo vegetativo foi observada no vinhedo de Campos Novos, com somatório térmico acima de 1700 GDD. Um ciclo mais tardio foi observado para o vinhedo de São Joaquim, com somatório térmico acima de 1300 GDD. Para os vinhedos de Marari e Água Doce o acúmulo térmico ficou em torno de 1500 GDD. Desta forma, a duração dos ciclos fenológicos durante os principais estágios para cada local avaliado esta relacionado com a média das temperaturas registradas durante os eventos fenológicos, e com a altitude de cada vinhedo. Uma vez que, maiores temperaturas foram registradas durante todo o ciclo vegetativo na região de Campos Novos, e menores temperaturas foram registradas na região de São Joaquim, que possui altitude elevada, tendo conseqüentemente menor somatório térmico.

Os somatórios térmicos obtidos durante os principais eventos fenológicos da videira, conforme os índices de Winkler classificam São Joaquim como “Região I”, que apresenta clima frio (<1.389 GDD); as regiões de Marari e Água Doce são classificadas como “Região II”, de clima moderadamente frio (1.390 a 1.667 GDD); e Campos Novos como “Região III”, classificada como região de clima ameno (1.668 a 1.944 GDD), de acordo com Winkler et al. (1974), modificado por Hall e Jones (2010).

Outros estudos realizados por Falcão et al. (2010), Gris et al. (2010), Burin et al. (2011b) e Borghezán et al. (2011) também classificam a região de São Joaquim, SC como “Região I”. Assim como, Falcão et al. (2010) e Malinowski (2013) classificam a região de Água Doce como “Região II”, de clima moderadamente frio, de acordo com a escala de Winkler. No entanto, pesquisas relacionadas à classificação das regiões de Marari e Campos Novos no estado de Santa Catarina

ainda são escassas. Este trabalho apresenta pela primeira vez a classificação destas regiões produtoras de acordo com a escala de Winkler.

Figura 2 - Acúmulo térmico (GDD) durante os principais estágios fenológicos da variedade Syrah avaliada nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, ciclos 2010/2011 e 2011/2012.



3.1.3 Fenologia

A duração dos principais estágios fenológicos da videira variedade Syrah, cultivada nas quatro regiões estudadas, ciclos 2010/2011 e 2011/2012 estão apresentadas na Tabela 1. Para ambos os ciclos avaliados, verificou-se que as brotações ocorreram entre o mês de setembro e início de outubro. O local de cultivo que apresentou brotação mais precoce foi a região de São Joaquim, com média em 17/09. Para o mesmo período, a brotação mais tardia registrada foi para a região de Água Doce, que teve início em 03/10.

O início da maturação das uvas ocorreu nos meses de fevereiro e março, sendo que, uma maturação mais precoce foi observada para as regiões de Marari e Campos Novos, ficando com as médias em dias de 07/02 e 06/02, respectivamente. A maturação mais tardia foi para São Joaquim, com média registrada em 01/03.

O período que compreende a colheita das uvas ocorreu entre os meses de março e abril, sendo que, a região que apresentou a colheita mais precoce foi Campos Novos, com média de dias entre os ciclos com início em 21/03, e a colheita mais tardia registrada foi dia 28/04 para a região de São Joaquim.

Observou-se que a maior extensão para os ciclos fenológicos foi para a região de São Joaquim, com duração média total de 223 dias entre o período de brotação a colheita das uvas nos dois ciclos. Esta região apresentou uma brotação precoce e colheita tardia, e um maior o período de maturação das uvas em relação às demais regiões. Uma menor duração em dias dos ciclos fenológicos foi registrada para a região de Campos Novos, com média de 173 dias. Desta forma, o ciclo fenológico de São Joaquim foi 22 % mais longo quando comparado a Campos Novos. As regiões de cultivo Marari e Água Doce apresentaram duração dos ciclos fenológicos semelhantes, com média de 190 e 180 dias, respectivamente.

Estudos realizados por Borghezani et al. (2011) observaram que em consequência do regime térmico, a duração do período que vai da brotação a colheita das uvas é maior em São Joaquim quando comparado a outras regiões vitícolas brasileiras. Segundo Jones (2007) e Orduña (2010), condições de temperaturas elevadas encurtam o ciclo fenológico da videira. Logo, estas diferenças observadas na duração dos ciclos podem estar relacionadas com as condições climáticas específicas de cada região vitícola.

Assim como encontrado em nosso estudo, outros autores também observaram que duração do ciclo fenológico da videira é influenciado

pela temperatura. Em estudos realizados por Lebon (2002) ao avaliar a fisiologia da variedade Syrah no Sul da França, observou que o início da maturação foi antecipado de 3 a 5 semanas com um aumento da temperatura de 2 a 4 °C. Ramos, Jones e Martínez-Casasnovas (2008), em estudos em três diferentes regiões de cultivo da Espanha, observaram que conforme o aumento de temperatura durante o desenvolvimento da videira ocorreu uma diminuição do ciclo fenológico. Favero et al. (2011) em estudo com a variedade Syrah, cultivada em Três Corações no sul de Minas Gerais observaram que a duração do ciclo é influenciada pela temperatura, sendo que no verão a extensão foi menor quando comparada a de inverno.

Segundo Jackson (2008) e Jones (2007), o crescimento da planta esta relacionada às mudanças climáticas ocorridas principalmente durante a fase de maturação da planta. Regiões que apresentam condições climáticas ideais ao desenvolvimento da videira durante o período de maturação permitem o acúmulo de açúcares em níveis favoráveis, mantém a acidez da fruta, melhora a estabilidade microbiana e produz um perfil de sabor, aroma e cor ótimo. Em ambientes mais quentes do que o ideal, a videira passa por seus eventos fenológicos mais rapidamente, resultando em vinhos menos encorpados. Para Ramos, Jones e Martínez-Casasnovas (2008), ciclos fenológicos menores também podem resultar em vinhos de boa qualidade. A variedade Syrah originária do Sul da França é típica de cultivo em climas mais quentes, necessitando um ciclo fenológico mais curto para a completa maturação (CALÒ; SCIENZA; COSTACURTA, 2006; PEDERGNORE, 2014). De acordo com Jones e Davis (2000), o período entre as fases fenológicas varia muito conforme a variedade de videira, clima e localização geográfica.

Segundo Orduña (2010), a alteração do regime de chuva e o aumento da frequência de dias quentes associados às mudanças climáticas globais deverão ter impacto importante na vitivinicultura. Temperaturas mais elevadas aceleram a maturação das uvas e antecipam as datas de colheita (LEBON, 2002). Logo, a compreensão da fenologia da planta é importante para determinar a extensão do ciclo fenológico de uma determinada variedade de videira dentro dos limites climáticos de uma região.

Tabela 1 - Datas do início da ocorrência das principais fases fenológicas da variedade Syrah cultivada nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, ciclos 2010/2011 e 2011/2012.

Local	Ciclo	Fases fenológicas				
		Brotação	Floração	Maturação	Colheita	Duração/dias
Mr	2010/2011	22/set	22/Nov	29/jan	04/abr	194
	2011/2012	29/set	18/nov	16/fev	03/abr	187
	Média ± DP	25/set ± 4,95	20/nov ± 2,83	07/fev ± 12,73	03/abr ± 0,71	190,5 ± 4,95
AD	2010/2011	10/out	20/nov	07/fev	30/mar	171
	2011/2012	27/set	27/nov	13/fev	03/abr	189
	Média ± DP	03/out ± 9,19	23/nov ± 4,95	10/fev ± 4,24	01/abr ± 2,83	180 ± 12,73
CN	2010/2011	01/out	18/nov	08/fev	29/mar	179
	2011/2012	28/set	15/nov	05/fev	13/mar	167
	Média ± DP	29/set ± 2,12	16/nov ± 2,12	06 /fev ± 2,12	21/mar ± 11,31	173 ± 8,49
SJ	2010/2011	09/set	07/dez	20/fev	25/abr	228
	2011/2012	26/set	11/dez	10/mar	02/mai	219
	Média ± DP	17/set ± 12,02	09/dez ± 2,83	01/mar ± 12,73	28/abr ± 4,95	223,5 ± 6,36

Valores médios ± desvio padrão em dias.

3.2 PARÂMETROS ENOLÓGICOS CLÁSSICOS E COMPOSIÇÃO FENÓLICA DOS VINHOS

3.2.1 Parâmetros enológicos

O monitoramento dos parâmetros enológicos clássicos dos vinhos Syrah elaborados com uvas cultivadas nas regiões de Marari, Água Doce, Campos Novos e São Joaquim, safras 2011 e 2012 estão apresentados na Tabela 2. Os valores de pH para os vinhos analisados variaram entre 3,41 a 3,79 nas duas safras, os menores valores observados foram para os vinhos AD, e os maiores para os vinhos CN. Os vinhos analisados apresentaram valores de acidez total que variaram entre 4,49 a 7,94 g/L de ácido tartárico, nas duas safras. Para a acidez volátil, todos os vinhos apresentaram valores baixos, com variação de 0,329 a 0,679 g/L de ácido acético, indicando uma correta condução do processo de vinificação dos vinhos. A concentração de dióxido de enxofre total nos vinhos variou de aproximadamente 30,00 a 40,00 mg/L de anidrido sulfuroso para ambas as safras, as doses empregadas variam principalmente conforme a sanidade da videira e grau de maturação da uva. Os valores encontrados para os parâmetros enológicos clássicos dos vinhos estão de acordo com os Padrões de Identidade e Qualidade do Vinho (BRASIL, 1988).

O teor alcoólico dos vinhos variou entre 9,97 a 10,50 % vol. safra 2011, e 10,80 a 12,00 % vol. safra 2012. O menor teor alcoólico dos vinhos safra 2011 em relação à safra 2012 é um indicativo da ocorrência de elevados índices de chuvas registrados no período entre maturação e colheita das uvas. Os vinhos AD apresentaram graduação alcoólica mais baixa dentre as amostras, e também os menores teores de sólidos solúveis totais nas uvas. A legislação brasileira preconiza uma graduação alcoólica entre 8,6 e 14 % vol., logo, os vinhos da variedade Syrah produzidos em diferentes regiões do estado de Santa Catarina estão em conformidade com a legislação brasileira vigente (BRASIL, 2004).

Tabela 2 - Parâmetros enológicos clássicos determinados para os vinhos Syrah elaborados com uvas cultivadas nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, safras 2011 e 2012.

	VINHOS			
	Mr	AD	CN	SJ
<i>Safra 2011</i>				
pH	3,50 ^a	3,48 ^a	3,79 ^a	3,61 ^a
Acidez total (g/L ác. tartárico)	4,49 ± 0,17 ^a	4,59 ± 0,17 ^a	4,49 ± 0,17 ^a	4,98 ± 0,01 ^b
Acidez volátil (g/L ác. acético)	0,488 ± 0,08 ^a	0,436 ± 0,02 ^a	0,441 ± 0,09 ^a	0,618 ± 0,14 ^a
Anidrido sulfuroso livre (mg/L anidrido sulfuroso)	15,47 ± 0,92 ^b	16,00 ± 1,60 ^{ab}	19,73 ± 1,85 ^a	19,73 ± 1,85 ^a
Anidrido sulfuroso total (mg/L anidrido sulfuroso)	40,80 ± 0,80 ^b	35,20 ± 1,60 ^a	33,60 ± 1,60 ^a	34,13 ± 0,92 ^a
Teor alcoólico (% vol.)	10,50 ± 0,01 ^a	9,97 ± 0,47 ^a	10,30 ± 0,20 ^a	10,15 ± 0,35 ^a
<i>Safra 2012</i>				
pH	3,45 ^a	3,41 ^a	3,70 ^a	3,51 ^a
Acidez total (g/L ác. tartárico)	6,37 ± 0,28 ^a	6,09 ± 0,28 ^a	6,46 ± 0,16 ^a	7,94 ± 0,16 ^b
Acidez volátil (g/L ác. acético)	0,329 ± 0,02 ^a	0,330 ± 0,02 ^a	0,329 ± 0,02 ^a	0,679 ± 0,03 ^b
Anidrido sulfuroso livre (mg/L anidrido sulfuroso)	38,40 ± 1,60 ^c	30,93 ± 0,92 ^{ab}	33,60 ± 0,01 ^b	29,87 ± 0,92 ^a
Anidrido sulfuroso total (mg/L anidrido sulfuroso)	43,20 ± 1,60 ^d	35,73 ± 0,92 ^b	39,47 ± 0,92 ^c	32,80 ± 0,80 ^a
Teor alcoólico (% vol.)	11,30 ± 0,10 ^c	10,80 ± 0,10 ^a	12,00 ± 0,01 ^d	11,10 ± 0,01 ^b

Valores médios ± desvio padrão. Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa (p<0,05) entre os locais. Teste de Tukey realizado separadamente para cada safra.

3.2.2 Compostos fenólicos e parâmetros de cor

Os resultados da composição fenólica total determinada por métodos espectrofotométricos nas amostras de vinhos Syrah estão apresentados na Tabela 3. Em geral, para as mesmas regiões de cultivo a concentração dos compostos foi diferenciada entre as safras, sendo que, para a safra 2012 os valores foram maiores que na safra 2011, principalmente quanto aos valores de polifenóis e antocianinas.

Os vinhos AD safra 2011 apresentaram maiores concentrações de polifenóis totais, polifenóis polimerizados, polifenóis não-polimerizados, éster tartárico, *orto*-difenóis, e antocianinas monoméricas totais, diferindo significativamente ($p < 0,05$) dos demais vinhos desta safra. Os menores valores de polifenóis totais foram para os vinhos Mr, e para antocianinas monoméricas totais os vinhos SJ foram os que apresentaram menores valores, este vinho também apresentou maior percentual de cor amarela, resultando no aumento da tonalidade da cor dos vinhos devido à formação de polímero pigmentado.

Para as amostras da safra 2012, os maiores valores de polifenóis totais, polifenóis polimerizados, éster tartárico e antocianinas monoméricas totais foram para os vinhos CN. Os vinhos AD não diferiram significativamente ($p < 0,05$) dos vinhos CN para o teor de polifenóis totais, e apresentaram maior teor de *orto*-difenóis. Os vinhos Mr apresentaram maior teor de polifenóis não-polimerizados, flavanóis totais, monômeros de antocianinas e conseqüentemente menor polimerização destes compostos, o que contribuiu para maior coloração vermelha deste vinho. As amostras de vinhos SJ apresentaram as menores concentrações compostos fenólicos e antocianinas monoméricas totais em relação aos demais vinhos.

Os menores teores na composição fenólica, principalmente relacionada às antocianinas, dos vinhos Syrah de São Joaquim em relação aos demais vinhos de ambas as safras, podem ser justificados por esta variedade ser típica de cultivo em região de clima quente, como o Sul da França, país de origem, necessitando, portanto, um ciclo fenológico mais curto e maiores temperaturas do ar para o desenvolvimento de compostos fenólicos e cor do vinho (LEBON, 2002; CALÒ; SCIENZA; COSTACURTA, 2006; PEDERGNORE, 2014).

Os valores de polifenóis totais e antocianinas monoméricas totais encontradas estão de acordo com outras pesquisas com vinhos tintos da variedade Syrah. Granato, Katayama e Castro (2010) encontraram

valores de polifenóis totais para vinhos Syrah cultivados em importantes regiões vitícolas brasileiras que variaram entre 1753 a 1914 mg/L. Para o teor de antocianinas monoméricas totais, os valores foram de 42 a 95 mg/L. Lucena et al. (2010), em pesquisas com diferentes vinhos Syrah cultivados no Vale de São Francisco, encontraram concentrações mais elevadas de polifenóis totais, porém, valores menores ao nosso estudo foi observado para antocianinas monoméricas totais (13,9 e 14,3 mg/L). Em regiões vitícolas do mundo, Stokham et al. (2013) encontraram para os vinhos Syrah, cultivado em quatro diferentes regiões produtoras da Austrália, teores de polifenóis que variaram de 1700 até 3500 mg/L.

Segundo Stockham et al. (2013) o teor de polifenóis totais está diretamente relacionado com a precipitação anual. Juntamente com a precipitação, outra variável importante é a temperatura do ar, a qual é parte dependente para a formação da coloração de uvas tintas. A alta pluviosidade atrasa o processo de amadurecimento, e conseqüentemente diminui a qualidade das uvas (JACKSON; LOMBARD, 1993). Estudos salientam que o aumento da disponibilidade de água pode reduzir a cor e teor de antocianinas (MATTHEWS; ANDERSON, 1988; SANTOS; KAYE, 2009). Isso indica que para a região de São Joaquim, as chuvas elevadas na safra 2011 (total de 1500 mm) podem ter comprometido a maturação das uvas da variedade Syrah, sobretudo o desenvolvimento de pigmentos como as antocianinas.

Um importante fator que também pode ter influenciado o teor de compostos fenólicos e cor dos vinhos em estudo, é a evolução dos compostos durante o armazenamento em garrafa. Durante o envelhecimento dos vinhos, ocorrem diversas reações químicas, como a condensação mediada por acetaldeído, copigmentação e autoassociação (MAZZA; MINIATI, 1993; HE et al., 2010). O efeito destas reações das antocianinas com outros compostos como polifenóis, aminoácidos e ácidos orgânicos, podem levar a mudanças na coloração dos vinhos tintos devido à perda parcial do cátion *flavilium* (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). Desta forma, o envelhecimento do vinho tinto em garrafa ocasiona uma diminuição das formas livres de antocianinas, com um aumento dos produtos condensados (MONAGAS; GÓMEZ-CORDOVÉS; BARTOLOMÉ, 2006). Assim como observado em nosso estudo, outras pesquisas também verificaram um decréscimo na concentração de antocianinas monoméricas e aumento das formas polimerizadas em vinhos de safras mais antigas (LARRAURI et al., 1999; VALENTÃO et al., 2007).

Tabela 3 - Concentração dos compostos fenólicos totais e parâmetros de cor para os vinhos Syrah elaborados com uvas cultivadas nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, safras 2011 e 2012.

	Safrá 2011				Safrá 2012			
	Mr	AD	CN	SJ	Mr	AD	CN	SJ
PT	1176,23±16,39 ^b	1569,67±10,84 ^c	1233,61±21,69 ^a	1270,49±24,93 ^a	2245,90±8,20 ^c	2413,93±28,93 ^a	2434,43±0,01 ^a	2118,85±4,10 ^b
PP	951,75±17,54 ^b	1372,81±11,60 ^c	1013,16±23,21 ^a	1052,63±26,68 ^a	1789,47±8,77 ^c	1969,30±30,70 ^a	1991,23±0,01 ^a	1653,51±4,39 ^b
PNP	164,95±3,30 ^a	250,76±17,48 ^c	211,67±20,02 ^b	188,79±9,91 ^{ab}	527,75±10,01 ^a	511,06±7,20 ^a	479,60±3,30 ^c	338,96±7,15 ^b
OD	247,12±19,95 ^a	395,17±5,66 ^c	249,29±13,60 ^a	312,43±9,98 ^b	432,18±6,80 ^a	573,15±4,90 ^c	507,84±4,90 ^b	440,89±0,01 ^a
ET	62,51±0,01 ^a	62,91±3,90 ^c	61,38±3,90 ^a	49,37±2,34 ^b	114,31±1,13 ^b	149,22±0,01 ^c	153,73±0,01 ^d	108,68±1,13 ^a
FLVA	321,42±3,10 ^c	209,76±5,69 ^b	299,73±6,68 ^a	293,83±3,35 ^a	535,84±3,32 ^d	479,42±6,64 ^b	493,81±1,11 ^c	451,77±1,11 ^a
AMT	39,58±0,74 ^a	55,02±3,45 ^c	43,76±1,19 ^a	27,31±1,53 ^b	122,62±1,91 ^c	114,40±0,47 ^b	133,76±0,76 ^d	81,46±0,22 ^a
AC*	17,25±0,70 ^d	6,21±0,58 ^a	8,80±0,73 ^b	15,36±0,58 ^c	10,79±0,63 ^a	18,49±0,58 ^c	15,81±1,06 ^b	10,46±1,30 ^a
AM*	29,73±0,70 ^c	37,65±0,69 ^a	38,94±0,53 ^a	26,96±0,89 ^b	47,81±0,93 ^d	34,86±0,28 ^b	42,03±0,74 ^c	33,04±0,51 ^a
AP*	53,02±0,91 ^a	56,13±0,99 ^b	52,27±0,25 ^a	57,68±0,47 ^b	41,39±0,72 ^a	46,65±0,32 ^b	42,16±0,74 ^a	56,50±0,79 ^c
IC*	5,03±0,02 ^b	8,50±0,02 ^c	5,53±0,02 ^a	5,51±0,04 ^a	10,75±0,17 ^a	12,44±0,29 ^b	11,97±0,13 ^b	11,19±0,04 ^a
TC*	1,02±0,02 ^b	0,95±0,01 ^a	1,13±0,01 ^c	1,24±0,01 ^d	0,83±0,02 ^a	0,85±0,02 ^a	0,96±0,02 ^b	0,99±0,01 ^b
DC*	4,50±0,03 ^b	7,57±0,02 ^c	4,91±0,02 ^a	4,91±0,03 ^a	9,64±0,17 ^a	11,19±0,27 ^c	10,65±0,13 ^b	9,99±0,04 ^a
%AM*	45,03±0,55 ^b	43,43±0,19 ^a	47,17±0,23 ^c	49,21±0,14 ^d	40,53±0,50 ^a	41,41±0,53 ^a	43,57±0,57 ^b	44,34±0,28 ^b
%VM*	44,31±0,39 ^c	45,55±0,16 ^d	41,68±0,21 ^b	39,84±0,11 ^a	49,13±0,36 ^b	48,52±0,42 ^b	45,35±0,44 ^a	44,93±0,26 ^a
%AZ*	10,66±0,16 ^b	11,02±0,04 ^a	11,16±0,08 ^a	10,94±0,05 ^a	10,33±0,16 ^a	10,07±0,11 ^a	11,08±0,13 ^c	10,73±0,03 ^b

Valores médios ± desvio padrão. Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa (p<0,05) entre os locais. Teste de Tukey realizado separadamente para cada safra. *expresso em índice (unidades de absorbância). PT: polifenóis totais (mg/L de ácido gálico); PP: polifenóis polimerizados (mg/L de catequina); PNP: polifenóis não-polimerizado (mg/L de catequina); OD: *orto*-difenois (mg/L de catequina); ET: éster tartárico (mg/L de ácido cafeico); FLVA: flavanois totais (mg/L de catequina); AMT: antocianinas monoméricas totais (mg/L de malvidina 3-glicosídeo); AC: antocianinas copigmentadas; AM: antocianinas monoméricas; AP: antocianinas poliméricas; IC: intensidade da cor; TC: tonalidade da cor; DC: densidade de cor; %AM: amarelo; %VM: vermelho; %AZ: azul.

3.2.3 Compostos fenólicos individuais

Os resultados da quantificação dos compostos fenólicos individuais e ácidos orgânicos determinados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência dos vinhos Syrah, nas regiões de Marari, Água Doce, Campos Novos e São Joaquim estão apresentados na Tabela 4. Foram observadas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os compostos fenólicos quantificados nos vinhos conforme as regiões de cultivo e safras.

Os ácidos hidroxibenzoicos (ácidos gálico, protocateico, vanílico, sirínigico e elágico), foram detectados nas amostras de vinhos em concentração total de 24,52 (vinhos CN) a 38,55 (vinhos AD) mg/L safra 2011, e 27,75 (vinhos Mr) a 43,58 (vinhos AD) mg/L safra 2012. O ácido gálico apresentou um teor que variou entre 2,07 a 18,39 mg/L nas duas safras. Concentrações mais elevadas de ácido gálico do que este estudo foram encontradas em estudos realizados por Burin et al. (2011a) e Gris et al. (2013), com vinhos cultivados em regiões vitícolas do estado de Santa Catarina. O teor total de ácidos hidroxibenzoicos quantificado está de acordo com outras pesquisas (GARCÍA-FALCÓN et al., 2007; KELEBEK et al., 2010).

Dentre os ácidos hidroxicinâmicos avaliados (ácidos cafeico, *trans*-caftárico, *p*-cumárico e ferúlico), o composto majoritário nos vinhos foi o ácido caftárico, exceto para o vinho SJ (2011), que obteve maiores concentrações de *p*-cumárico. Outras pesquisas também apontam o ácido caftárico como o composto hidroxicinâmico predominante em vinhos tintos (GÓMEZ-ALONSO; GARCÍA-ROMERO; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2007; GÓMEZ GALLEGÓ et al., 2012; MALINOVSKI, 2013). O teor total de ácidos hidroxicinâmicos dos vinhos variou de 2,07 a 26,34 mg/L safra 2011 e 3,61 a 38,56 mg/L safra 2012. As maiores concentrações destes compostos, independente da safra, foram para os vinhos AD. Os resultados encontrados em nosso estudo estão de acordo com outras pesquisas (LI et al., 2011; BAI et al., 2013).

Entre os compostos flavonóis analisados (campferol, miricetina e quercetina), a maior concentração nos vinhos foi para a quercetina e miricetina. Outros estudos também encontram a quercetina e miricetina como os principais flavonóis presentes em vinhos tintos (FANG et al., 2007; GÓMES GALLEGÓ et al., 2012). Os vinhos AD (2011) e vinhos CN (2012) apresentaram os maiores teores totais de flavonóis (53,62 e 53,67 mg/L, respectivamente). Segundo Gómes Gallego et al. (2013), os flavonóis tem um papel importante na estabilização da cor dos vinhos,

uma vez que participam das reações de copigmentação com as antocianinas.

Os compostos encontrados em maior concentração nos vinhos foram os flavanóis, com destaque a (+)-catequina identificada como o composto majoritário nos vinhos analisados. Outros autores também descrevem a catequina como o principal flavan-3-ol encontrado em vinhos tintos de diferentes variedades em diferentes regiões produtoras (GÓMEZ-ALONSO; GARCÍA-ROMERO; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2007; KELEBEK et al., 2010). O teor de catequina variou entre 5,97 a 117,08 mg/L. As maiores concentrações foram para os vinhos Mr (74,78 mg/L) e SJ (117,08 mg/L), safras 2011 e 2012, respectivamente. A epicatequina variou entre 5,58 a 52,32 mg/L, sendo que as maiores concentrações foram para os vinhos Mr, independentemente da safra. Esses valores encontrados são considerados superiores aos relatos com outros vinhos brasileiros, Gris et al. (2011b) observaram uma concentração que variou entre 12,25 a 34,71 mg/L de catequina e 4,06 a 16,08 mg/L de epicatequina, e Malinovski (2013) observou valores que variaram entre 19,8 a 40,0 mg/L de catequina e 10,2 a 14,01 mg/L de epicatequina. Quando também em comparação com vinhos espanhóis (ALÉN-RUIZ et al., 2009; GÓMEZ GALLEGO et al., 2012), vinhos turcos (GÜRBÜZ et al., 2007) e vinhos chineses (LI et al., 2011).

O estilbeno *trans*-resveratrol foi encontrado em concentrações variadas nas amostras de vinhos, com valores entre 0,49 (vinhos SJ 2011) a 6,57 mg/L (vinhos CN 2012). Esses valores de *trans*-resveratrol são maiores do que o observado em vinhos africanos (0 a 3,45 mg/L) (GUEBAILIA et al., 2006), vinhos turcos (0,176 a 4,403 mg/L) (GÜRBÜZ et al., 2007) e vinhos da região do Rio Grande do Sul (0 a 5,34 mg/L) (VITRAC et al., 2005). Estudos realizados por Gris et al. (2011a) observaram teores que variaram entre 2,70 a 7,44 mg/L em diferentes vinhos da região de São Joaquim, SC, dentre eles o vinho Syrah. Segundo esses autores, os teores de estilbeno encontrado em vinhos elaborados com uvas cultivadas em regiões do sul do Brasil estão relacionados às condições climáticas e orográficas que estimulam a sua produção pelas videiras. Desta forma, as condições climáticas encontradas nas diferentes regiões vitícolas do estado de Santa Catarina durante os períodos estudados, podem ter influenciado a síntese de estilbeno.

O tirosol é um metabólito secundário da tirosina formado pelas leveduras durante a fermentação alcoólica. As amostras de vinhos apresentaram concentrações de tirosol que variaram entre 9,04 a 46,86 mg/L. Os maiores valores foram para os vinhos CN (28,57 mg/L) safra

2011 e os vinhos AD (46,86 mg/L) safra 2012. Os níveis de tirosol encontrados estão de acordo com o observado em outras pesquisas, Gris et al. (2011a), encontraram valores para os vinhos Syrah de 46,74 e 26,42 mg/L, safras 2006 e 2007, respectivamente. Piñeiro et al. (2011) em estudos com diferentes vinhos tintos espanhóis, encontrou para a variedade Syrah A 34,11 mg/L e B 40,98 mg/L, cultivadas sob diferentes condições de vinificação. Esses autores sugerem que uma série de fatores como temperatura, disponibilidade de nitrogênio e teor de açúcar das uvas podem afetar a atividade da levedura durante a fermentação, o que conseqüentemente altera os valores de tirosol no vinho.

As antocianinas são os principais pigmentos responsáveis pela cor dos vinhos tintos, a Tabela 4 apresenta as antocianinas monoglicosídeos determinadas neste estudo. A malvidina-3-monoglicosídeo foi a principal antocianina encontrada nos vinhos analisados, assim como verificado em outros estudos (GARCÍA-FALCÓN et al., 2007; VALENTÃO et al., 2007; ANDRADE et al., 2013; GOMÉZ GALLEGÓ et al., 2013). A concentração total das antocianinas monoglicosídeos determinadas nas amostras de vinhos variou entre 6,73 a 22,32 mg/L safra 2011 e 19,79 a 40,54 mg/L safra 2012. Esses resultados estão de acordo ao encontrado por Gris et al. (2013) com diferentes vinhos cultivados na região de São Joaquim, SC, onde o total de antocianinas glicosiladas quantificadas variou de 9,16 a 11,19 mg/L safra de 2006, e 16,48 a 81,55 mg/L safra 2007, e por Malinovski (2013) que encontrou uma concentração total de antocianinas glicosiladas para o vinho Sangiovese de 15,70 mg/L safra 2010, e 37,10 mg/L safra 2011, cultivado na região de Água Doce, SC.

Os vinhos safra 2011 apresentaram menores teores de monômeros de antocianinas quando comparadas aos vinhos safra 2012, o que pode indicar a degradação, copigmentação ou polimerização destes compostos (MAZZA; MINIATI, 1993; MONAGAS; GÓMEZ-CORDOVÉS; BARTOLOMÉ, 2006; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009), o que também foi evidenciado nos resultados das análises espectrofotométricas deste estudo. Segundo He et al. (2010) e Andrade et al. (2013), a composição e a concentração de antocianinas das uvas varia em consequência de muitos fatores vitícolas como cultivar, clima, sazonalidade, uso de fertilizantes, regime de chuvas dentre outros. Esses fatores influenciam a atividade enzimática que atua na síntese das antocianinas durante a maturação das uvas (JACKSON; LOMBARD, 1993), o que conseqüentemente altera a cor dos vinhos.

De maneira geral, pode-se dizer que a região e safra influenciaram na concentração dos compostos fenólicos dos vinhos. Estes resultados também foram observadas em outras pesquisas (KELEBEK et al., 2010; LI et al., 2011; ANDRADE et al., 2013; GRIS et al., 2013), que sugerem que as características de *terroir* influenciam a qualidade da uva e conseqüentemente dos vinhos, os quais podem apresentar particularidades distintas.

O teor de ácidos orgânicos nos vinhos pode variar conforme a variedade, local de cultivo, condições climáticas e técnicas de vinificação utilizada. Os resultados de suas determinações nas amostras de vinhos Syrah estão apresentados na Tabela 4. Os valores encontrados para as duas safras estão de acordo com outras pesquisas com diferentes vinhos (ESCOLBAL et al., 1998; FERREIRA-LIMA; BURIN; BORDIGNON-LUIZ, 2013; PREINER et al., 2013).

Nos vinhos a concentração de ácidos málico e láctico é um parâmetro usado para monitorar o processo de fermentação malolática. Os resultados indicam que a fermentação malolática não foi concluída, pois o ácido málico foi detectado em todas as amostras de vinhos, o que é justificado, pois a fermentação ocorreu de forma espontânea, sem adição de bactérias selecionadas. Segundo Jackson (2008) e Preiner et al. (2013) a predominância do ácido láctico indica a ocorrência da fermentação malolática.

O ácido tartárico é característico em uvas e vinhos. No entanto, em alguns casos, onde a fermentação malolática não é realizada completamente menores concentrações deste ácido são encontradas (MATO; SUÁREZ-LUQUE; HUIDOBRO, 2007), assim como observado neste estudo. O ácido succínico é um dos mais comuns subprodutos do metabolismo de leveduras (JACKSON, 2008), sendo encontrado em baixas concentrações nos vinhos estudados. O ácido cítrico não foi detectado em nenhum dos vinhos analisados, indicando que não houve a sua adição para ajustar a acidez dos vinhos, assim como este pode ter sido metabolizado durante o processo de fermentação malolática, sendo que, geralmente este ácido não é detectado em vinhos (MATO; SUÁREZ-LUQUE; HUIDOBRO, 2007).

Tabela 4 - Concentração dos compostos fenólicos individuais (mg/L) e ácidos orgânicos (g/L) para os vinhos Syrah elaborados com uvas cultivadas nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, safras 2011 e 2012.

(Continua)

Compostos	Safrá 2011			
	Mr	AD	CN	SJ
<i>Ácidos hidroxibenzoicos</i>				
Gálico	8,07 ± 0,05 ^b	14,09 ± 0,04 ^d	2,07 ± 0,01 ^a	11,76 ± 0,10 ^c
Protocateico	9,43 ± 0,05 ^a	9,17 ± 0,02 ^a	9,21 ± 0,13 ^a	6,42 ± 0,16 ^b
Vanílico	3,52 ± 0,04 ^a	8,58 ± 0,03 ^b	9,73 ± 0,27 ^c	11,28 ± 0,02 ^d
Serínico	4,14 ± 0,06 ^c	3,76 ± 0,02 ^b	2,81 ± 0,05 ^a	5,21 ± 0,05 ^d
Elágico	1,21 ± 0,03 ^c	2,95 ± 0,02 ^d	0,70 ± 0,01 ^b	0,49 ± 0,01 ^a
<i>Ácidos hidroxicinâmicos</i>				
Cafeico	0,64 ± 0,01 ^a	5,66 ± 0,16 ^c	0,17 ± 0,01 ^b	0,68 ± 0,01 ^a
<i>trans</i> -caftárico	3,72 ± 0,12 ^c	14,58 ± 0,11 ^d	1,70 ± 0,06 ^b	0,46 ± 0,01 ^a
<i>p</i> -cumárico	0,79 ± 0,01 ^a	1,02 ± 0,01 ^b	1,08 ± 0,02 ^c	0,78 ± 0,01 ^a
Ferúlico	0,10 ± 0,01 ^a	5,08 ± 0,06 ^c	0,29 ± 0,07 ^b	0,15 ± 0,01 ^a
<i>Flavonóis</i>				
Campferol	4,69 ± 0,03 ^d	3,88 ± 0,20 ^c	2,99 ± 0,03 ^b	1,13 ± 0,04 ^a
Quercetina	23,84 ± 1,64 ^b	35,31 ± 1,64 ^c	4,71 ± 0,04 ^a	3,30 ± 0,08 ^a
Miricetina	10,04 ± 0,61 ^c	14,43 ± 0,42 ^d	7,57 ± 1,26 ^b	1,64 ± 0,01 ^a
<i>Flavanóis</i>				
(+)-catequina	74,78 ± 0,37 ^c	49,85 ± 2,85 ^a	51,91 ± 1,73 ^a	5,97 ± 0,04 ^b
(-)-epicatequina	39,43 ± 0,62 ^c	36,21 ± 0,15 ^b	7,28 ± 0,05 ^a	5,58 ± 1,37 ^a
<i>Estilbeno</i>				
<i>trans</i> -resveratrol	0,95 ± 0,01 ^d	0,55 ± 0,01 ^c	0,52 ± 0,02 ^b	0,49 ± 0,01 ^a
<i>Outro</i>				
Tirosol	9,04 ± 0,03 ^a	23,49 ± 1,64 ^b	28,57 ± 0,72 ^c	9,21 ± 0,07 ^a
<i>Antocianinas monoglicosídeos</i>				
Delfinidina	1,31 ± 0,01 ^a	2,19 ± 0,01 ^c	1,46 ± 0,01 ^b	1,30 ± 0,03 ^a
Cianidina	0,20 ± 0,01 ^a	1,11 ± 0,03 ^c	0,30 ± 0,01 ^b	nd
Peonidina	0,81 ± 0,01 ^b	2,06 ± 0,04 ^c	0,50 ± 0,02 ^a	0,51 ± 0,02 ^a
Malvidina	14,17 ± 0,07 ^c	16,96 ± 0,15 ^d	11,81 ± 0,09 ^b	4,92 ± 0,49 ^a
<i>Ácidos orgânicos</i>				
Tartárico	1,85 ± 0,12 ^c	2,25 ± 0,01 ^d	0,96 ± 0,03 ^a	1,61 ± 0,02 ^b
Málico	3,23 ± 0,05 ^a	5,02 ± 0,02 ^d	3,46 ± 0,02 ^c	3,32 ± 0,01 ^b
Lático	2,57 ± 0,03 ^a	3,08 ± 0,01 ^b	4,57 ± 0,09 ^c	4,79 ± 0,06 ^d
Succínico	0,53 ± 0,02 ^a	0,56 ± 0,01 ^b	0,55 ± 0,01 ^{ab}	0,28 ± 0,01 ^c
Cítrico	nd	nd	nd	nd

Tabela 4 - Concentração dos compostos fenólicos individuais (mg/L) e ácidos orgânicos (g/L) para os vinhos Syrah elaborados com uvas cultivadas nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, safras 2011 e 2012.

Compostos	Safrá 2012			
	Mr	AD	CN	SJ
(Conclusão)				
<i>Ácidos hidroxibenzoicos</i>				
Gálico	12,07 ± 0,11 ^b	18,39 ± 0,01 ^c	9,76 ± 0,06 ^a	9,82 ± 0,14 ^a
Protocateico	7,13 ± 0,01 ^b	12,15 ± 0,05 ^c	4,85 ± 0,03 ^a	12,65 ± 0,01 ^d
Vanílico	2,31 ± 0,01 ^b	5,66 ± 0,01 ^a	5,67 ± 0,03 ^a	12,14 ± 0,18 ^c
Serínico	0,95 ± 0,01 ^c	0,86 ± 0,01 ^a	0,92 ± 0,01 ^b	1,18 ± 0,02 ^d
Elágico	5,29 ± 0,02 ^b	6,52 ± 0,09 ^c	6,97 ± 0,04 ^d	3,10 ± 0,08 ^a
<i>Ácidos hidroxicinâmicos</i>				
Cafeico	3,34 ± 0,01 ^b	15,98 ± 0,57 ^d	9,89 ± 0,01 ^c	0,27 ± 0,01 ^a
<i>trans</i> -caftárico	6,74 ± 0,08 ^b	17,77 ± 0,37 ^c	22,20 ± 0,28 ^d	2,19 ± 0,02 ^a
<i>p</i> -cumárico	0,81 ± 0,01 ^a	4,62 ± 0,02 ^d	3,97 ± 0,01 ^c	0,87 ± 0,01 ^b
Ferúlico	3,68 ± 0,08 ^c	0,19 ± 0,01 ^{ab}	0,12 ± 0,01 ^a	0,28 ± 0,01 ^b
<i>Flavonóis</i>				
Campferol	3,86 ± 0,03 ^c	2,65 ± 0,06 ^b	7,04 ± 0,01 ^d	0,69 ± 0,01 ^a
Quercetina	31,23 ± 0,01 ^b	33,07 ± 0,59 ^c	36,31 ± 0,12 ^d	8,04 ± 0,02 ^a
Miricetina	14,05 ± 0,08 ^a	13,91 ± 0,08 ^a	10,32 ± 0,01 ^c	9,82 ± 0,14 ^b
<i>Flavanóis</i>				
(+)-catequina	96,49 ± 0,02 ^c	81,01 ± 0,80 ^a	93,46 ± 0,03 ^b	117,08 ± 0,19 ^d
(-)-epicatequina	52,32 ± 0,04 ^c	16,51 ± 0,53 ^a	16,02 ± 0,11 ^a	23,01 ± 0,03 ^b
<i>Estilbeno</i>				
<i>trans</i> -resveratrol	0,68 ± 0,01 ^a	2,85 ± 0,05 ^b	6,57 ± 0,05 ^c	0,60 ± 0,01 ^a
<i>Outro</i>				
Tirosol	26,03 ± 0,24 ^b	46,86 ± 0,89 ^d	33,61 ± 0,46 ^c	19,72 ± 0,52 ^a
<i>Antocianinas monoglicosídeos</i>				
Delfinidina	2,79 ± 0,03 ^b	3,30 ± 0,02 ^c	3,53 ± 0,06 ^d	2,06 ± 0,01 ^a
Cianidina	2,22 ± 0,02 ^a	2,25 ± 0,05 ^a	2,95 ± 0,03 ^c	1,03 ± 0,03 ^b
Peonidina	2,25 ± 0,01 ^b	4,41 ± 0,08 ^d	3,29 ± 0,09 ^c	1,38 ± 0,03 ^a
Malvidina	33,28 ± 0,12 ^c	28,84 ± 0,56 ^a	29,56 ± 0,44 ^a	15,32 ± 0,30 ^b
<i>Ácidos orgânicos</i>				
Tartárico	2,22 ± 0,01 ^c	2,42 ± 0,01 ^d	1,84 ± 0,02 ^a	2,01 ± 0,02 ^b
Málico	3,18 ± 0,03 ^b	4,81 ± 0,04 ^c	3,07 ± 0,04 ^a	5,47 ± 0,02 ^d
Lático	2,06 ± 0,04 ^a	2,43 ± 0,05 ^b	2,88 ± 0,05 ^c	3,73 ± 0,03 ^d
Succínico	0,38 ± 0,01 ^b	0,53 ± 0,01 ^d	0,51 ± 0,01 ^c	0,20 ± 0,01 ^a
Cítrico	nd	nd	nd	nd

Valores médios ± desvio padrão. Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre os locais. Teste de Tukey realizado separadamente para cada safra.

nd: não detectado.

3.2.4 Atividade antioxidante e correlação com os compostos fenólicos

Os resultados da atividade antioxidante *in vitro* determinada pelos métodos ABTS, DPPH e FRAP, para as amostras de vinho Syrah estão apresentados na Figura 3. Os valores de atividade antioxidante foram maiores para o método ABTS em todas as amostras, variando de 5,78 a 7,67 mMol TEAC safra 2011 e 4,33 a 5,29 mMol TEAC safra 2012. Maiores valores de atividade antioxidante para o método ABTS também foram encontrados em estudos com uvas (PANCERI et al., 2013) e vinhos (BURIN et al., 2011a; GRIS et al., 2011b).

Os vinhos AD apresentaram a maior atividade antioxidante nos três métodos avaliados para a safra 2011, e os vinhos Mr os menores valores, este vinho também apresentou o menor teor de polifenóis, justificando a baixa atividade antioxidante apresentada. Para as amostras safra 2012, a maior atividade antioxidante foi para os vinhos AD nos métodos ABTS e DPPH, que não diferiram significativamente dos vinhos Mr e CN, e para os vinhos CN no método FRAP. A menor atividade antioxidante foi encontrada para os vinhos SJ nos métodos ABTS e DPPH e para os vinhos Mr no método FRAP, as quais apresentaram menores concentrações de polifenóis.

Através da análise de correlação foi verificada a influência da composição fenólica sobre a atividade antioxidante dos vinhos, desta forma, uma correlação significativa ($p < 0,05$) entre a atividade antioxidante determinada pelos três métodos (ABTS, DPPH e FRAP) foi encontrada para alguns compostos fenólicos determinados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e pelos métodos espectrofotométricos neste estudo. A matriz de correlação demonstrou que a maioria das variáveis apresentou valores superiores a 0,5, o que demonstra que a correlação variou de moderada a forte ($> 0,8$) (MONTGOMERY, 2001).

Segundo Gris et al. (2013), a propriedade antioxidante dos vinhos está relacionada com o teor de polifenóis, a ação antioxidante no vinho varia conforme a estrutura destes compostos, e pelas formas poliméricas que são formadas com o envelhecimento (LARRAURI et al., 1999). Desta forma, um fator que contribuiu significativamente ($p < 0,05$) para atividade antioxidante dos vinhos foi o percentual de polímeros de polifenóis. Observou-se uma forte correlação da atividade antioxidante com o teor de polifenóis polimerizados dos vinhos para os métodos ABTS ($R = 0,98$) e DPPH ($R = 0,92$) na safra 2011. Assim como encontrado neste estudo, pesquisas mostram que os vinhos com maior

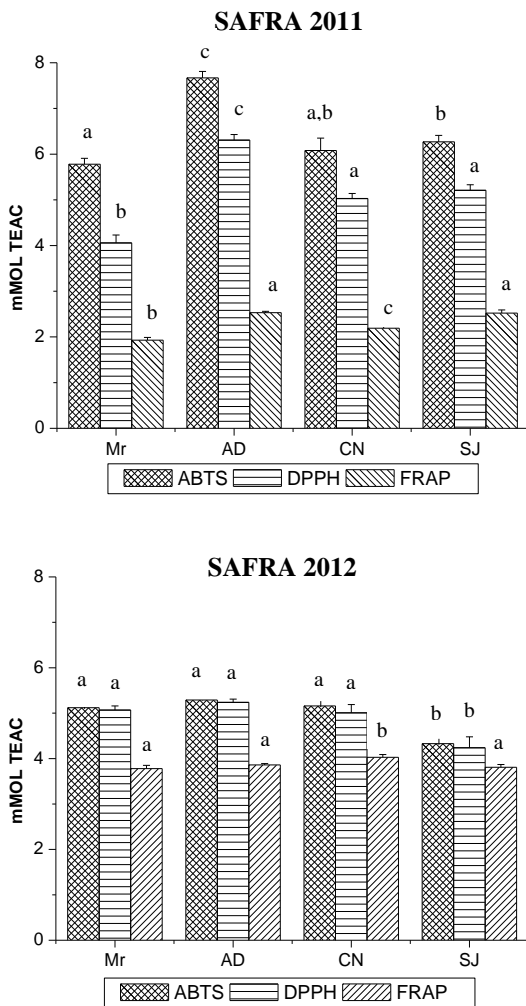
tempo de guarda apresentam uma atividade antioxidante maior que os vinhos jovens (LARRAURI et al., 1999; ALÉN-RUIZ et al., 2009; FERREIRA-LIMA; BURIN; BORDIGNON-LUIZ, 2013). Segundo Burin et al. (2011a), este aumento da atividade antioxidante é devido os compostos presentes nestes vinhos apresentarem maior habilidade na capturar os radicais livres do que os vinhos jovens. Os resultados encontrados indicam que a atividade antioxidante aumentou com o aumento do grau de polimerização dos vinhos.

Correlações positivas também foram observadas para os vinhos safra 2011 com os métodos ABTS e DPPH para o ácido ferúlico (R= 0,95; 0,84), ácido caféico (R= 0,95; 0,81), ácido *trans*-caftárico (R= 0,88; 0,70), ácido elágico (R= 0,85; 0,65) e éster tartárico (R= 0,85; 0,76), respectivamente. Ainda para o método ABTS foi observada correlação positiva com a quercetina (R= 0,62) e ácido gálico (R= 0,66), sendo este último também correlacionado com o método FRAP (R= 0,63).

Os resultados para os vinhos safra 2012 demonstram um coeficiente de correlação positivo nos três métodos avaliados (ABTS, DPPH e FRAP) para o ácido elágico (R= 0,92; 0,85 e 0,60), ácido *trans*-caftárico (R= 0,80; 0,67 e 0,76), ácido *p*-cumárico (R= 0,72; 0,60 e 0,62), polifenóis totais (R= 0,88; 0,78 e 0,65) e éster tartárico (R= 0,77; 0,63 e 0,74), respectivamente. Correlações positivas especificamente para os métodos ABTS e DPPH também foram observadas, sendo correlacionadas fortemente com a quercetina (R= 0,93; 0,91), e com o tirosol (R= 0,81; 0,75), ácido caféico (R= 0,81; 0,74), miricetina (R= 0,58; 0,71), polifenóis não-polimerizados (R= 0,85; 0,94) e *orto*-difenóis (R= 0,68; 0,58), respectivamente. Outros compostos que também apresentaram uma correlação positiva foram o ácido gálico (R= 0,60) e flavanóis totais (R= 0,62) para o método DPPH, *trans*-resveratrol (R= 0,89) para o método FRAP, e campferol (R= 0,72; 0,62) para o método FRAP e ABTS, respectivamente.

A correlação da atividade antioxidante encontrada neste estudo com o teor de polifenóis está de acordo com mais pesquisas feitas com diferentes vinhos tintos (ALÉN-RUIZ et al., 2009; GRANATO; KATAYAMA; CASTRO, 2010; LUCENA et al., 2010; BURIN et al., 2011a). Os resultados encontrados neste estudo demonstram que não somente um composto fenólico está relacionado com o potencial antioxidante dos vinhos, mas sim, o conjunto de várias classes e estruturas, que garantem o potencial antioxidante e caracterizam os vinhos produzidos em diferentes regiões de cultivo do estado catarinense.

Figura 3 - Atividade antioxidante *in vitro* determinada através dos métodos ABTS, DPPH e FRAP (mMol TEAC por L vinho) para os vinhos Syrah elaborados com uvas cultivadas nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, safras 2011 e 2012.



Valores médios \pm desvio padrão. Colunas com letras diferentes para o mesmo método indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre os vinhos de cada local. Teste de Tukey realizado separadamente para cada safra.

3.2.5 Análise de componentes principais

A Análise de Componentes Principais (ACP) foi realizada com intuito de verificar a influência da região de cultivo e safras sobre a composição fenólica dos vinhos, os resultados estão apresentados na Figura 4. Por meio da análise multivariada foi possível explicar 74,41 % de variabilidade dos dados. O Fator 1 representou 59,16 % da dispersão total, e explicou maior variância dos dados, sendo responsável por separar os vinhos em dois grupos distintos, relativos a cada safra, enquanto que, o Fator 2 representou 15,25 % da dispersão total.

Os vinhos safra 2011 foram posicionados ao lado esquerdo negativo ao Fator 1, e os vinhos safra 2012 no lado direito positivo, sendo associados com a maioria das análises quantitativas realizadas. Os vinhos CN, AD e Mr safra 2012 foram associados com a maioria dos compostos fenólicos individuais (catequina, *trans*-resveratrol, tirosol, campferol, quercetina e miricetina, e os ácidos elágico, cumárico, cafeico, caftárico, gálico e ferúlico), polifenóis totais, antocianinas monoméricas totais e antocianinas monoglicosídeos (malvidina, delphinidina, peonidina e cianidina), o que promoveu uma maior atividade antioxidante destes vinhos pelos métodos FRAP e DPPH. O vinho SJ 2012 foi posicionado no quadrante superior e separado dos outros vinhos da mesma safra, ficando juntamente com os vinhos safra 2011, os quais foram associados com os ácidos vanílico e sergíngico, e com a análise de ABTS. Os resultados indicam que a análise de ACP proporcionou uma diferenciação nas amostras de vinhos em relação às variáveis estudadas, originando vinhos com as características típicas das regiões de cultivo e safras.

Figura 4 - Análise de Componentes Principais (ACP) utilizando os resultados de compostos fenólicos individuais, polifenóis totais (PT), antocianinas monoméricas totais (AMT) e atividade antioxidante pelos métodos ABTS, DPPH e FRAP para os vinhos Syrah elaborados com uvas cultivadas nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, safras 2011 e 2012.

(Continua)

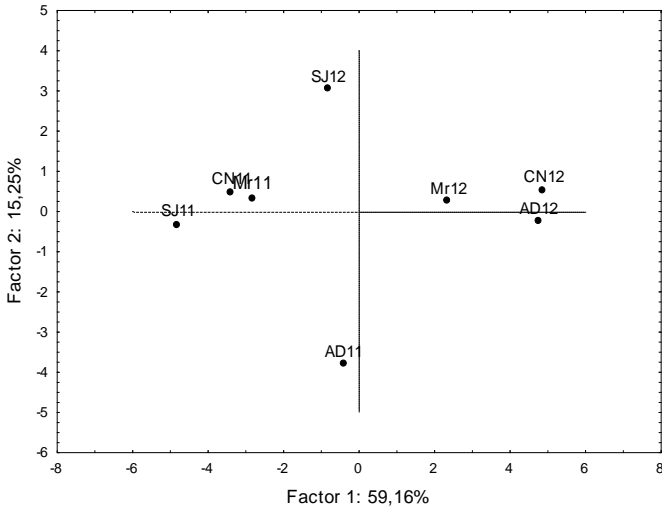
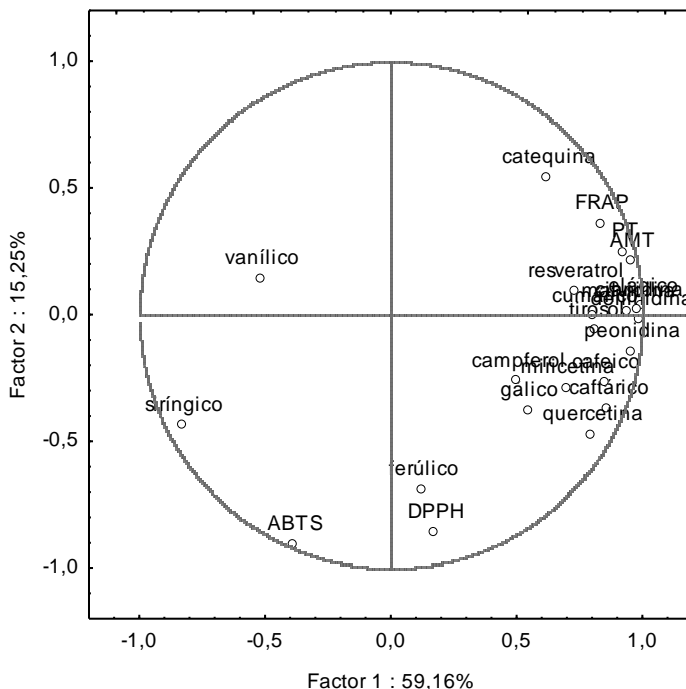


Figura 4 - Análise de Componentes Principais (ACP) utilizando os resultados de compostos fenólicos individuais, polifenóis totais (PT), antocianinas monoméricas totais (AMT) e atividade antioxidante pelos métodos ABTS, DPPH e FRAP para os vinhos Syrah elaborados com uvas cultivadas nas regiões de Marari (Mr), Água Doce (AD), Campos Novos (CN) e São Joaquim (SJ), SC, safras 2011 e 2012.

(Conclusão)



4 CONCLUSÃO

Os vinhos tintos da variedade Syrah apresentaram características distintas de acordo com as regiões de cultivo e safras, desta forma, verificou-se que as condições climáticas influenciaram a duração do ciclo fenológico e o somatório térmico da videira. Através do somatório térmico obtido entre as fases de brotação a colheita das uvas, São Joaquim foi classificado no índice de Winkler como “Região I” de clima frio, Marari e Água Doce como “Região II” de clima moderadamente frio, e Campos Novos como “Região III” de clima ameno.

Os vinhos em estudo apresentaram os parâmetros enológicos de acordo com a Legislação Brasileira. Significativos teores de compostos fenólicos e atividade antioxidante *in vitro* foram observados, destacando os vinhos AD safra 2011 e os vinhos CN e AD safra 2012, por apresentarem maiores teores. A catequina foi o composto fenólico majoritário nos vinhos. Os vinhos SJ apresentaram menores teores de compostos fenólicos, principalmente de antocianinas, em relação aos demais vinhos das outras regiões. A variedade Syrah originária do Sul da França é típica de cultivo em climas mais quentes, necessitando de um ciclo fenológico mais curto para a completa maturação da uva e desenvolvimento da composição química e fenólica do vinho, o que pode justificar a diferenciação do vinho SJ, uma vez que, esta região apresentou as menores temperaturas e uma maior duração do ciclo fenológico da videira.

Os locais de cultivo Marari, Água Doce e Campos Novos obtiveram melhores condições à adaptação fenológica para variedade Syrah. Através da análise de componentes principais foi possível separar os vinhos de acordo com as safras, e as variáveis analisadas foram associadas aos vinhos safra 2012.

Os resultados encontrados demonstram que as condições climáticas monitoradas nas regiões de Marari, Água Doce, Campos Novos e São Joaquim, durante o ciclo fenológico da videira variedade Syrah nos períodos estudados influenciaram as características químicas dos vinhos. Estes resultados concluem que algumas regiões do estado de Santa Catarina, destacando Água Doce, Campos Novos e Marari, possuem potencial fenológico para o cultivo de uvas viníferas variedade Syrah, contribuindo para o crescimento do setor vitícola no estado e na elaboração de vinhos com tipicidade própria.

CAPÍTULO 3

**Compostos fenólicos e atividade antioxidante de vinhos tintos
elaborados com variedades de uvas cultivadas na região de Campos
Novos, estado de Santa Catarina, Brasil**

Resumo

O cultivo de variedades de *Vitis vinifera* L. em regiões de altitude do estado de Santa Catarina (900 metros acima ao nível do mar) vem contribuindo para o desenvolvimento da vitivinicultura. A região de Campos Novos, situada no Planalto Catarinense do estado de Santa Catarina, Brasil, em altitudes de 965 metros acima do nível do mar, é uma nova proposta para a produção de uvas viníferas. O conhecimento do potencial fenológico de produção desta região é fundamental para o desenvolvimento do setor no estado e elaboração de vinhos de qualidade. Vinhos elaborados com uvas viníferas variedades Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego, cultivados na região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012, foram caracterizados quanto aos parâmetros enológicos clássicos, composição fenólica e atividade antioxidante *in vitro* utilizando técnicas espectrofotométricas e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Os resultados demonstraram que os vinhos apresentaram os parâmetros enológicos clássicos de acordo com a Legislação Brasileira, e as características químicas de acordo com as variedades de uvas e safras. Foram observados teores significativos de compostos fenólicos, antocianinas e capacidade antioxidante, sendo que, os vinhos Ancellotta, Teroldego e Rebo apresentaram as maiores concentrações. O vinho Nebbiolo apresentou menor teor de antocianinas quando comparado aos demais vinhos, principalmente na safra 2011, esta variedade é muito susceptível as variações climáticas e de solo. Dentre os três métodos de atividade antioxidante avaliados (ABTS, DPPH e FRAP), os maiores resultados nas amostras foram para os radicais ABTS e DPPH. Correlações positivas da atividade antioxidante dos vinhos com o teor de compostos fenólicos foram observadas. A epicatequina apresentou maior correlação para os vinhos safra 2011, e as antocianinas para os vinhos safra 2012. A análise de componentes principais separou os vinhos de acordo com as variedades de uva e safras. Os vinhos avaliados apresentaram tipicidade própria, com destaque para os vinhos Ancellotta e Teroldego, indicando que a região de cultivo Campos Novos localizada no estado de Santa Catarina possui potencial para o cultivo de variedades de *Vitis vinifera* L. e elaboração de vinhos de qualidade.

Palavras-chave: Vinhos. *Vitis vinifera* L. Compostos fenólicos. Atividade antioxidante.

1 INTRODUÇÃO

Com a expansão do setor vitícola no mundo, as regiões tradicionais abriram espaço para a disseminação da cultura da videira em novas regiões que apresentem clima tropical ou mesoclima tropical favorável para o cultivo de variedades de *Vitis vinifera* L. (ORDUÑA, 2010), e o Brasil vem se destacando neste setor.

A vitivinicultura em regiões brasileiras consideradas de altitude (900 metros acima do nível do mar), como o estado de Santa Catarina, vem conquistando espaço no cenário nacional devido à produção de uvas viníferas destinadas à elaboração de vinhos de qualidade. Em 2006 diferentes variedades de uvas, procedentes da Itália, foram implantadas em regiões do estado, buscando contribuir para a vitivinicultura catarinense. Pesquisas demonstram a grande potencialidade de produção de vinhos variedades de *Vitis vinifera* L. de algumas destas regiões vitícolas (BURIN et al., 2011a; GRIS et al., 2011a; GRIS et al., 2011b; GRIS et al., 2013; MALINOVSKI, 2013). Situada no Planalto Catarinense do estado de Santa Catarina, Brasil, Campos Novos é uma região vitivinícola com vinhedos implantados recentemente em altitudes de 965 metros acima do nível do mar. O conhecimento do potencial de produção desta região é fundamental para o desenvolvimento do setor no estado e elaboração de vinhos de qualidade.

A qualidade dos vinhos esta relacionada com a sua composição química, e os compostos fenólicos constituem um dos parâmetros mais importantes, pois contribuem para as características sensoriais, em particular a cor, adstringência e sabor (JACKSON, 2008). A cor é um dos atributos mais importantes, e as antocianinas são os principais compostos fenólicos associados com a coloração dos vinhos tintos (BOULTON, 2001). Os compostos fenólicos tem um papel importante na estabilização da cor dos vinhos tintos durante o envelhecimento, pois estão envolvidos nas reações de polimerização, condensação e copigmentação, além de apresentarem alta capacidade antioxidante (MAZZA; MINIATI, 1946; HE et al., 2010). Devido à atividade antioxidante exercida, os compostos fenólicos estão associados com efeitos benéficos à saúde agindo na prevenção de diversas doenças. Estudos mostram que o consumo de vinho tinto aumenta a capacidade antioxidante no organismo (FERNÁNDEZ-PACHÓN et al., 2004; CIMINO et al., 2007; GRIS et al., 2013).

A determinação química dos compostos fenólicos dos vinhos é utilizada com o intuito de conhecer as características da região de produção, as influências das condições climáticas, técnicas de cultivo e

vinificação, a estabilidade destes compostos durante o envelhecimento dos vinhos, assim como encontrar os fatores determinantes da expressão de um *terroir* (JACKSON; LOMBARD, 1993; ORDUÑA, 2010). A composição fenólica de um vinho pode ser influenciada pela variedade de uva, condições climáticas características da região de cultivo, práticas vitícolas, técnicas enológicas utilizadas durante o processo de vinificação e envelhecimento do vinho (STOCKHAM et al., 2013; COLETTA et al., 2014). Estes fatores determinam a qualidade final dos vinhos.

A adaptação de novas variedades de *Vitis vinifera* L. nas condições climáticas da região de Campos Novos, estado de Santa Catarina é uma nova proposta para o desenvolvimento da vitivinicultura catarinense e elaboração de vinhos de qualidade diferenciada. Assim, o objetivo deste trabalho foi caracterizar os parâmetros enológicos clássicos, composição fenólica e atividade antioxidante *in vitro* dos vinhos elaborados com uvas viníferas variedades Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego, provenientes do cultivo em altitude de 965 metros acima do nível do mar, na região de Campos Novos, Santa Catarina, safras 2011 e 2012.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

2.1.1 Caracterização da região de Campos Novos

A região vitícola de Campos Novos esta localizada no Planalto Catarinense do estado de Santa Catarina. O solo desta região caracteriza-se por ser profundo e bem drenado, de consistência macia. Os vinhedos em estudo foram implantados no ano de 2006, e as uvas foram procedentes dos ciclos fenológicos 2010/2011 e 2011/2012. Os parâmetros climáticos referentes às fases fenológicas de brotação à colheita das uvas estão descritos na Tabela 1. De acordo com estes dados a região de Campos Novos foi classificada conforme o Índice de Winkler como “Região III” de clima ameno (1.668 a 1.944 GDD) (WINKLER et al., 1974; HALL; JONES, 2010). Durante o período estudado, a região apresentou características climáticas como: temperaturas médias do ar em torno de 19 °C, máximas entre 25 °C e mínimas de 14 °C; amplitude térmica próxima a 10 °C; umidade relativa do ar entre 70 % e precipitação pluviométrica de aproximadamente 1000 mm. O monitoramento das condições climáticas foi realizado através da coleta de dados das estações meteorológicas automáticas implantadas na unidade experimental EPAGRI/Ciram (Centro de Informações de Recursos Ambientais e Hidrometeorologia de Santa Catarina) – Florianópolis, SC.

Tabela 1 - Parâmetros climáticos obtidos durante as fases fenológicas de brotação a colheita das uvas cultivadas na região de Campos Novos, SC, ciclos 2010/2011 e 2011/2012.

Fases fenológicas	Ciclo	Duração (Dias)	Parâmetros Climáticos*					
			T máx. (°C)	T mín. (°C)	T méd. (°C)	Ampli. (°C)	UR (%)	Precip. (mm)
Brotação/Floração	2010/2011	46	22,3	11,5	15,9	10,8	82,8	266,3
	2011/2012	46	23,0	12,1	16,5	10,9	71,6	297,1
Floração/Maturação	2010/2011	92	27,1	17,1	21,2	10,0	72,6	428,1
	2011/2012	92	25,9	14,4	19,3	11,4	68,3	462,8
Maturação/Colheita	2010/2011	41	26,8	17,0	20,8	9,8	74,3	434,0
	2011/2012	26	28,2	17,4	21,7	10,9	72,7	160,2
Brotação/Colheita	2010/2011	180	25,4	15,2	19,3	10,2	76,6	1128,4
	2011/2012	165	25,7	14,6	19,2	11,1	70,9	920,1

* T = temperatura do ar (°C) máxima, mínima e média; Ampli: amplitude térmica (°C); UR: umidade relativa do ar (%); Precip: precipitação pluviométrica (mm).

2.1.2 Amostras

O estudo foi realizado com vinhos tintos elaborados a partir de variedades de uvas autóctones italianas Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego, provenientes do cultivo na região de Campos Novos no estado de Santa Catarina, Brasil, safra 2011 (ciclo fenológico 2010/2011) e safra 2012 (ciclo fenológico 2011/2012).

O vinhedo em estudo está localizado na Estação Experimental - Epagri - Unidade Campos Novos, situado no município de Campos Novos, com altitude de 965 metros ao nível do mar, latitude 27°19'83"S e longitude 50°49'18"W. As videiras das variedades analisadas foram implantadas em 2006, conduzidos em sistema espaldeira, com espaçamento de plantio de 3,00 m entre filas e 1,50 m entre plantas.

As mudas da variedade Rebo foram enxertadas sobre porta-enxerto Kober 5BB; Ancellotta clone FEDIT 18, enxertadas sobre o porta-enxerto Paulsen 1103 ISV 1; Barbera clone AT 84, enxertadas com porta-enxerto 110R 151F; Nebbiolo clone CVT CN 142, porta-enxerto 420A MI-Q14 e Teroldego clone SMA 133, porta-enxerto Paulsen 1103 113F, sendo todas as variedades provenientes da Itália.

A definição dos estágios fenológicos das videiras foi realizada de acordo com Lorenz et al. (1995) e Bock et al. (2011). A duração dos ciclos fenológicos das videiras variou em média de 157 a 185 dias entre as variedades, sendo que a brotação das uvas iniciou entre os meses de agosto a outubro, e a colheita foi realizada nos meses de fevereiro e março (Tabela 2). As uvas foram colhidas quando atingiram o teor de sólidos solúveis totais ciclo 2010/2011 (safra 2011) e ciclo 2011/2012 (safra 2012), de 19,2 e 19,8 °Brix para a variedade Ancellotta, 20,5 e 20,8 °Brix para variedade Rebo, 18,2 e 18,8 °Brix para a variedade Nebbiolo, 17,5 e 21,3 °Brix para a variedade Barbera e 20,3 e 20,1 °Brix para a variedade Teroldego, respectivamente.

Tabela 2 - Datas do início da ocorrência das principais fases fenológicas das variedades Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego cultivadas na região de Campos Novos, SC, ciclos 2010/2011 e 2011/2012.

Variedade	Ciclo	Fases fenológicas				Duração/dias
		Brotação	Floração	Maturação	Colheita	
Ancellotta	2010/2011	04/out	13/nov	08/fev	15/mar	162
	2011/2012	30/set	09/nov	04/fev	28/fev	151
	Média	02/out	11/nov	06/fev	07/mar	156,5
Rebo	2010/2011	28/ago	19/out	25/jan	10/mar	194
	2011/2012	05/set	27/out	02/fev	28/fev	176
	Média	01/set	23/out	29/out	05/mar	185
Nebbiolo	2010/2011	26/ago	15/out	25/jan	02/mar	188
	2011/2012	02/set	22/out	01/fev	29/fev	180
	Média	29/ago	18/out	28/jan	02/mar	184
Barbera	2010/2011	18/set	05/nov	01/fev	15/mar	178
	2011/2012	19/set	06/nov	02/fev	22/fev	156
	Média	18/set	05/nov	01/fev	04/mar	167
Teroldego	2010/2011	18/set	30/out	03/fev	15/mar	178
	2011/2012	19/set	31/out	04/fev	29/fev	163
	Média	18/set	30/out	03/fev	15/mar	170,5

2.1.3 Microvinificação

As uvas foram colhidas e transportadas até a Epagri (Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina) de Videira, SC, onde foram elaborados os vinhos a partir da microvinificação sob iguais condições. As uvas foram separadas dos cachos e mantidas em um tanque de aço inoxidável (20 L). O período de maceração foi de 10 dias, com duas remontagens diárias. O mosto foi separado das partes sólidas e transferido para um tanque de aço inoxidável. Antes de iniciar a fermentação alcoólica, foi adicionado no mosto um agente sulfitante comercial (20 g/100 Kg de mosto, correspondendo a 10 mg/L de SO₂ livre) (Noxitan, Pascal Biotech, Paris), e para início da fermentação alcoólica foram adicionadas cepas de *Saccharomyces cerevisiae* (20 g/100 Kg) (Fermol Rouge, Pascal Biotech). O consumo de ácido málico pelas bactérias lácticas ocorreu espontaneamente, sem a adição de bactérias selecionadas. Após a fermentação alcoólica os vinhos foram estabilizados em câmara fria por 20 dias e adicionados de SO₂ livre (40 mg/L) (Noxitan, Pascal Biotech, Paris) e em seguida engarrafados. Os vinhos safra 2011 foram analisadas com dois anos de guarda e os vinhos safra 2012 com um ano de guarda.

2.1.4 Reagentes

Os reagentes utilizados na realização das análises como acetonitrila e metanol foram de grau cromatográfico. O ácido acético, ácido fosfórico, ácido fórmico e demais reagentes foram de grau analítico. A água utilizada para as análises foi obtida através de sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Massachusetts, USA). Todos os solventes utilizados como fase móvel foram previamente filtrados em membrana com poros de 0,45 µm (Millipore) e desgaseificados antes do uso.

Os padrões catequina, epicatequina, ácidos gálico, cafeico, *p*-cumárico, ferúlico, *trans*-caftárico, vanílico, siríngico, protocateico, elágico, tirosol, *trans*-resveratrol, quercetina, miricetina e campferol, assim como os reagentes Folin-Ciocalteu, DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl), ABTS [2,2-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonicacid)] e TPTZ (2,4,6-tri(2-piridil)-s-triazina sulfônico) foram obtidos na Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, USA). Padrões das antocianinas (malvidina-3-glicosídeo, delphinidina-3-glicosídeo, cianidina-3-glicosídeo e peonidina-3-glicosídeo) e de ácidos orgânicos (ácidos tartárico, málico, láctico, cítrico e succínico) também foram

obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, USA). O reagente 4-dimetilaminocinamaldeído (DMACA) foi adquirido da empresa Fluka (Steinheim, Alemanha). Todos os reagentes apresentaram pureza maior do que 95 %.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Parâmetros enológicos

Os parâmetros enológicos clássicos dos vinhos foram realizadas quanto ao pH (pHmetro 220 MP Metler-Toledo), acidez total titulável (ATT), acidez volátil, teor alcoólico, anidrido sulfuroso livre e anidrido sulfuroso total de acordo com métodos da Organização Internacional da Videira e do Vinho (OIV, 2009; OIV, 2011). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

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*-difenóis, ésteres tartáricos, antocianinas monoméricas totais, polimerizadas e copigmentadas, medidas da cor e, atividade antioxidante *in vitro*.

Composição fenólica

O teor de polifenóis totais (PT) nos vinhos foi determinado pela reação com o reagente de Folin-Cicalteu, descrito Singleton e Rossi (1965). Em meio alcalino os compostos fenólicos presentes na amostra são reduzidos em óxidos de cor azul, com leitura de absorbância na faixa de 760 nm em espectrofotômetro, sendo o resultado expresso em equivalentes de ácido gálico (GAE, mg/L) dentro de uma curva padrão.

Os polifenóis não-polimerizados (PNP) foram determinados segundo o método descrito por Paronetto (1977), que consiste na reação da vanilina, um aldeído relativamente estável em altas concentrações de H₂SO₄, que reage com o anel do floroglucinol da catequina nas posições C6 e C8, formando um complexo de coloração vermelha (vanilina-catequina) com leitura em 500 nm. Os resultados foram expressos em catequina mg/L.

Os polifenóis polimerizados (PP) foram determinados de acordo com Paronetto (1977) a partir da subtração do teor de PT (expresso em

mg/L catequina) e do teor de PNP (expresso mg/L catequina). Os resultados foram expressos em catequina mg/L.

A determinação dos flavanóis totais (FLVA) foi realizada utilizando o 4-dimetilaminocinamaldeído (DMACA), segundo o método de Arnous, Makris e Kefalas (2002). Os resultados foram expressos em catequina mg/L.

A determinação dos *orto*-difenóis (OD) foi realizada de acordo com Flanzy e Aubert (1969), utilizando o reativo de Arnow, na qual os orto, di, e tri-fenóis presente no vinho formam compostos quelados com metais de transição, e formação de complexo do molibdeno, presente no reativo. A leitura da absorbância foi realizada no comprimento de onda de 500 nm, e o resultado obtido foi expresso em catequina mg/L.

O teor de ésteres tartáricos (ET) foi estimado segundo a metodologia descrita por Glories (1978), através da construção da curva padrão de ácido cafeico, com leitura de absorbância em 320 nm.

O teor de antocianinas monoméricas totais (AMT) foi estimado colorimetricamente pelo método de pH diferencial segundo Giusti e Wrolstad (2001). A leitura da absorbância foi realizada no comprimento de onda de máxima absorção e a 700 nm. A concentração foi expressa em malvidina-3-glicosídeo.

O teor de antocianinas monoméricas (AM), poliméricas (AP) e copigmentadas (AC) nas amostras de vinhos foram determinados pelo método descrito por Levensgood e Boulton (2004), onde a coloração do vinho a pH 3,6 (% de copigmentação), e o grau de polimerização das antocianinas foi quantificado.

Medida da cor

A cor foi determinada utilizando as medidas de absorbâncias espectrofotométricas dos vinhos com leitura realizada diretamente em cubeta de 1 mm para 420, 520 e 620 nm (GLORIES, 1984). A intensidade de cor (IC): $A_{420\text{nm}}+A_{520\text{nm}}+A_{620\text{nm}}$; tonalidade de cor (TC): $A_{420\text{nm}}/A_{520\text{nm}}$ e densidade de cor (DC): $A_{420\text{nm}}+A_{520\text{nm}}$.

Atividade antioxidante

A atividade antioxidante *in vitro* dos vinhos foi avaliada por três métodos, correspondentes ao FRAP, DPPH e ABTS.

A determinação da atividade antioxidante pelo método FRAP (Ferric Reduction Antioxidant Power) foi realizada pela metodologia proposta por Benzie e Strain (1996). O método consiste no potencial

reduzido do complexo férrico Fe^{3+} por compostos antioxidantes presentes nas amostras. O complexo férrico tripiridiltriiazina (Fe^{3+}) é reduzido ao ferroso (Fe^{2+}) em meio ácido, mudando sua coloração para azul na presença de antioxidantes, com absorção de 620 nm. Os resultados foram expressos em atividade antioxidante equivalente ao Trolox (mMol TEAC por L de vinho).

O método DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl), foi determinado através da ação dos antioxidantes presentes na amostra, conforme descrito por Kim, Guo e Packer (2002). A medida de absorbância do radical, antes de adicionar a amostra (A_0) e depois de 30 minutos de reação (A_f), foi realizada no comprimento de onda de 517 nm. Os resultados foram expressos em atividade antioxidante Trolox (mMol TEAC por L de vinho).

O método ABTS foi realizado conforme descrito por Re et al. (1999). Esse método é baseado na descoloração que ocorre quando o radical cátion ABTS^+ é reduzido a ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid). A absorbância do radical foi medida no tempo zero (A_0) e seis minutos após a adição da amostra (A_f), no comprimento de onda de 754 nm. A capacidade antioxidante total das amostras foi calculada em relação à atividade do Trolox (mMol TEAC por L de vinho).

2.2.3 Análises cromatográficas

As análises cromatográficas dos vinhos foram realizadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência - CLAE (Shimadzu - Kyoto, Japão), composto por uma bomba de alta pressão modelo LC-10AT, degaseificador a vácuo modelo DGU-14A5, injetor manual (Rheodyne) com loop de 20 μL , comunicador de sistema modelo CBM-20A, e software LC Solutions. As separações foram realizadas em coluna de fase reversa C18 (4,6 x 250 mm, 5 μm de tamanho de partícula - Shimadzu CLC-ODS, Kyoto, Japão) e coluna de guarda C18 (4,6 x 12,5 mm - Shimadzu L-ODS, Kyoto, Japão). A detecção dos compostos foi realizada através do detector de arranjo de fotodiodos (DAD), modelo SPD-M20A marca Shimadzu. As amostras de vinho foram filtradas em filtro de membrana PTFE 0,45 μm (Millipore, Massachusetts, EUA) e injetadas no sistema de cromatográfico. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Compostos fenólicos

A quantificação dos compostos fenólicos flavonóis (miricetina, quercetina, campferol), flavanóis (catequina e epicatequina), derivados cinâmicos (ácidos *p*-cumárico, cafeico, ferúlico e *trans*-caftarico), *trans*-resveratrol e tirosol foram de acordo com método proposto por Ferreira-Lima, Burin e Bordignon-Luiz (2013). Foi utilizada como fase móvel água ultra pura:ácido acético (98:2 v/v) (solvente A), e água ultra pura:acetonitrila:ácido acético (58:40:2 v/v/v) (solvente B). Os compostos foram eluídos através do seguinte gradiente linear: 0-80 % de solvente B durante 55 minutos, 80-90 % de B por 15 minutos, 90-100 % de solvente B durante 20 minutos, por fim 0 % de B por 10 minutos para condicionamento da coluna, com fluxo do solvente de 1,0 mL/min. A quantificação dos compostos tirosol, catequina e epicatequina foi realizada em 280 nm, compostos da classe dos ácidos hidroxicinâmicos (cafeico, *trans*-caftárico, *p*-cumárico e ferúlico) foram quantificados em 320 nm, os compostos flavonóis (miricetina, quercetina e campferol) foram quantificados em 360 nm e o *trans*-resveratrol foi quantificado em 306 nm.

Os compostos hidroxibenzoicos (ácidos gálico, protocateico, siríngico, vanílico e elágico) foram determinados de acordo com o método proposto por Burin et al. (2011a). A fase móvel utilizada foi constituída de água:ácido acético (98:2 v/v) como solvente A, e 20 % do solvente A com 80 % de acetonitrila como solvente B. A eluição dos compostos foi realizada na forma de gradiente: 0-30 % solvente B por 35 minutos, de 30-50 % de B por cinco minutos, 50-100 % de B durante cinco minutos, 100-0 % de B durante 15 minutos, com fluxo de 1,2 mL/min. A área dos picos foi determinada em comprimento de onda de 280 nm para todos os compostos fenólicos, com exceção do ácido elágico detectado a 254 nm.

O teor de antocianinas monoglicosídeos (malvidina, cianidina, delphinidina e peonidina) foi determinado acordo com Revilla et al. (1999). A quantificação das antocianinas foi realizada com fase móvel A água:ácido fórmico (90:10 v/v), e fase móvel B metanol:água:ácido fórmico (45:45:10 v/v/v). O modo de eluição em gradiente foi realizado a uma concentração de solvente B de 35-95 % durante 20 minutos, de 95-100 % por 5 minutos, mantendo a concentração de 100 % por mais 5 minutos, a uma taxa de fluxo de 0,8 ml/min. A detecção dos compostos foi determinada no comprimento de onda de 520 nm.

As soluções estoque de compostos fenólicos individuais (1 g/L) foram preparadas em metanol e armazenadas no escuro à temperatura de

refrigeração (4 °C). As soluções padrão de trabalho foram preparadas em um sistema de vinho sintético (solução de hidroalcoólica 12 % v/v de etanol adicionada de 5 g/L de ácido tartárico com pH final de 3,2), obtidas por diluição das respectivas soluções estoque e mantidas em condições semelhantes. A determinação e quantificação de compostos fenólicos foram realizadas por comparação entre o tempo de retenção obtido pela injeção das soluções padrão de trabalho e através da curva de calibração por sobreposição de matriz. Cada curva de calibração foi construída com cinco pontos e três repetições foram executadas para cada ponto, as concentrações dos padrões variaram de 0,01 a 200 mg/L. As áreas dos picos foram relacionadas com as concentrações das soluções estoque dos compostos.

Ácidos orgânicos

Os ácidos orgânicos (málico, tartárico, láctico, cítrico e succínico) foram determinados conforme a metodologia de Escobal et al. (1998), com modificações. As amostras foram diluídas em água Milli-Q, filtradas em membrana PTFE 0,45 µm e injetadas no sistema cromatográfico. A separação cromatográfica foi realizada utilizando eluição isocrática. A fase móvel consistiu de água ultra pura (Milli-Q) acidificada com ácido fosfórico (1,2 % v/v) com pH de 2,4. O fluxo do eluente foi de 0,7 mL/min, e o tempo da corrida cromatográfica foi de 40 minutos. O controle de detecção foi de 212 nm para todos os ácidos.

As soluções estoque de ácidos orgânicos (1 g/L) foram preparadas em água Milli-Q e armazenadas à temperatura de refrigeração (4 °C). As soluções padrão de trabalho foram preparadas em um sistema de vinho sintético (solução de hidroalcoólica 12 % v/v de etanol), obtidas por diluição das respectivas soluções estoque e mantidas em condições semelhantes. A determinação e quantificação dos ácidos orgânicos foram por meio da construção de uma curva de calibração por sobreposição de matriz em concentrações que variaram de 0,1 a 5 g/L.

2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística pelo programa STATISTICA 7.0 (StatSoft. Inc., 2004) e foram avaliados por meio de Análise de Variância (ANOVA), Teste de Tukey ($p < 0,05$), Matriz de Correlação e Análise de Componentes Principais (ACP).

Todas as análises foram realizadas em triplicata, seguidas da média \pm desvio padrão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PARÂMETROS ENOLÓGICOS

Os resultados das análises enológicas clássicas para as os vinhos de diferentes variedades de uvas cultivadas na região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012 estão apresentadas na Tabela 3. Conforme os resultados, os valores de pH das amostras de vinhos variaram de 3,43 a 3,96 para ambas as safras, sendo que as variedades Ancellotta, Rebo e Teroldego obtiveram os maiores valores. Os valores de acidez total dos vinhos variaram de 4,40 a 5,82 g/L de ácido tartárico na safra 2011, e 4,15 a 5,26 g/L safra 2012. Para a acidez volátil os valores variaram entre 0,298 a 0,611 g/L de ácido acético nos vinhos safra 2011, e 0,339 a 0,657 g/L nos vinhos safra 2012. Os valores de anidrido sulfuroso livre variaram entre 8,53 a 53,87 mg/L anidrido sulfuroso vinhos safra 2011, e 22,93 a 61,33 mg/L vinhos safra 2012, sendo que variedade Rebo apresentou as menores concentrações. Estes valores encontrados para os parâmetros enológicos clássicos nos vinhos estudados estão de acordo com os Padrões de Identidade e Qualidade do Vinho (BRASIL, 1988).

O teor alcoólico dos vinhos variou de 10,10 a 13,20 % vol. O menor teor alcoólico observado foi para os vinhos da variedade Nebbiolo, e a maior graduação alcoólica foi para os vinhos da variedade Rebo, independente das safras. Conforme a legislação brasileira, a graduação alcoólica dos vinhos deve ser de 8,6 a 14 % vol., o que demonstra que os vinhos das variedades de uvas analisadas cultivados na região de Campos Novos, SC, estão em conformidade com os padrões preconizados pela legislação brasileira vigente (BRASIL, 2004).

Tabela 3 - Parâmetros enológicos clássicos determinados para os vinhos das variedades Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego elaborados com uvas cultivadas na região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012.

	VINHOS				
	Ancellotta	Rebo	Nebbiolo	Barbera	Teroldego
<i>Safra 2011</i>					
pH	3,80 ^a	3,96 ^a	3,52 ^a	3,54 ^a	3,91 ^a
Acidez total (g/L ác. tartárico)	5,18 ± 0,17 ^a	4,40 ± 0,29 ^c	5,08 ± 0,16 ^a	5,82 ± 0,01 ^b	5,35 ± 0,16 ^{ab}
Acidez volátil (g/L ác. acético)	0,522 ± 0,03 ^c	0,611 ± 0,02 ^d	0,339 ± 0,02 ^a	0,298 ± 0,02 ^a	0,434 ± 0,03 ^b
Anidrido sulfuroso livre (mg/L anidrido sulfuroso)	32,53 ± 1,85 ^c	8,53 ± 0,92 ^b	16,80 ± 0,80 ^a	19,73 ± 0,92 ^a	53,87 ± 0,92 ^d
Anidrido sulfuroso total (mg/L anidrido sulfuroso)	54,40 ± 3,20 ^d	17,07 ± 1,85 ^a	24,00 ± 0,01 ^b	29,33 ± 0,92 ^c	69,33 ± 0,92 ^e
Teor alcoólico (% vol)	11,10 ± 0,01 ^a	11,80 ± 0,01 ^a	10,10 ± 0,01 ^a	11,10 ± 0,01 ^a	11,00 ± 0,01 ^a
<i>Safra 2012</i>					
pH	3,77 ^a	3,72 ^a	3,59 ^a	3,43 ^a	3,76 ^a
Acidez total (g/L ác. tartárico)	4,89 ± 0,16 ^a	4,15 ± 0,01 ^b	5,26 ± 0,01 ^a	5,08 ± 0,16 ^a	4,25 ± 0,42 ^b
Acidez volátil (g/L ác. acético)	0,657 ± 0,03 ^c	0,372 ± 0,02 ^a	0,339 ± 0,02 ^a	0,345 ± 0,01 ^a	0,497 ± 0,01 ^b
Anidrido sulfuroso livre (mg/L anidrido sulfuroso)	61,33 ± 0,46 ^d	24,80 ± 0,80 ^a	22,93 ± 0,92 ^a	28,27 ± 0,46 ^b	40,80 ± 0,80 ^c
Anidrido sulfuroso total (mg/L anidrido sulfuroso)	63,47 ± 0,92 ^c	41,33 ± 1,22 ^b	37,07 ± 1,22 ^a	35,47 ± 1,22 ^a	72,40 ± 0,40 ^d
Teor alcoólico (% vol)	12,20 ± 0,01 ^c	13,20 ± 0,01 ^b	11,60 ± 0,01 ^a	13,10 ± 0,10 ^b	11,70 ± 0,01 ^a

Valores médios ± desvio padrão. Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as variedades. Teste de Tukey realizado separadamente para cada safra.

3.2 COMPOSTOS FENÓLICOS E PARÂMETROS DE COR

O teor total de polifenóis e parâmetros de cor das amostras de vinhos elaborados com as variedades de uvas Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego cultivadas na região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012 estão apresentados na Tabela 4. Observa-se diferença significativa ($p < 0,05$) entre os vinhos na maioria das análises, desta forma, conforme a variedade, a composição fenólica foi diferenciada. Em geral, os vinhos safra 2012 apresentaram maior concentração de todos os compostos fenólicos e teor de antocianinas.

De acordo com os resultados observados, os vinhos Ancellotta, Teroldego e Rebo apresentaram maiores teores da família de polifenóis e antocianinas monoméricas totais, independente das safras. O vinho Ancellotta é utilizado para realizar cortes e conferir aos vinhos cor mais intensa. Segundo Calo, Scienza e Costacurta (2006) o vinho Rebo apresenta teores de polifenóis intermediários entre a variedade Merlot e Teroldego, por ser proveniente do cruzamento de ambas as variedades. Os vinhos Barbera e Nebbiolo apresentaram concentrações mais baixas dos compostos determinados. O que sugere que cada variedade possui suas particularidades que estão relacionadas à tipicidade de seus vinhos.

Os vinhos da variedade Ancellotta apresentaram maior teor de polifenóis totais, polifenóis polimerizados, *orto*-difenois, éster tartárico, flavanóis totais e antocianinas monoméricas totais, nas duas safras acompanhadas. Os vinhos Nebbiolo apresentaram baixo teor de antocianinas monoméricas totais e copigmentadas, e maior polimerização destes compostos, o que provavelmente contribuiu para menor intensidade e densidade de cor dos vinhos. Cliff, King e Schlosser (2007) também verificaram que o menor teor de antocianinas no vinho Pinot Noir contribuiu para a menor densidade de cor e maior tonalidade de cor devido ao aumento no teor de polímeros pigmentados. Essas mudanças nas características de cor é resultado da formação pigmentos antocianínicos poliméricos mais estáveis, que respondem por até 50% da densidade de cor de vinhos (MAZZA; MINIATI, 1946).

As antocianinas são responsáveis pela coloração dos vinhos tintos, o menor teor quantificado nos vinhos safra 2011, sobretudo para a variedade Nebbiolo, pode ser justificado pelas reações que ocorrem com as antocianinas e outros compostos fenólicos. Durante o armazenamento dos vinhos as antocianinas passam por alterações através de reações de copigmentação, polimerização e oxidação, sendo as principais responsáveis pelas modificações na cor dos vinhos tintos, que evolui de vermelho vivo para vermelho acastanhado devido à

formação de polímeros pigmentados (MONAGAS; GÓMEZ-CORDOVÉS; BARTOLOMÉ, 2006; BOULTON, 2001; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). O menor teor de antocianinas pode também ser justificado devido aos maiores índices de chuvas registrados durante toda a safra 2011 (total de 1128,4 mm) em relação à safra 2012 (Tabela 1). Segundo Jackson e Lombard (1993) a precipitação está diretamente relacionada com a cor e o teor de antocianinas nos vinhos.

De acordo com Boulton (2001), a cor de um vinho tinto pode também estar relacionada com a capacidade natural desta variedade em formar antocianinas copigmentadas em diferentes climas. Segundo Calò, Scienza e Costacurta (2006) a variedade de uva Nebbiolo, nativa de cultivo na região de Piemonte na Itália, é muito susceptível as variações climáticas e de solo. O que pode justificar as baixas concentrações de antocianinas monoméricas encontradas para este vinho.

De forma geral, os valores encontrados de polifenóis totais e antocianinas monoméricas totais para os vinhos estudados estão de acordo com valores observados em outros estudos para vinhos brasileiros. Estudos realizados por Malinovski (2013) encontraram teores de polifenóis totais para vinhos cultivados na região de Água Doce, SC, dentre eles o vinho Rebo, que variam de 1079,8 a 1920,9 mg/L. Burin et al. (2011a), em pesquisas com vinhos Cabernet Sauvignon produzidos na região de São Joaquim, SC, obtiveram valores de polifenóis totais que variaram de 2114,95 a 2569,81 mg/L, e para as antocianinas monoméricas totais os valores foram de 164,08 a 209,33 mg/L, respectivamente. Lucena et al. (2010) encontraram concentração de antocianinas monoméricas totais para diferentes vinhos tintos brasileiros que variaram de 5,20 a 20,70 mg/L. Os resultados encontrados também estão de acordo com pesquisas realizadas com vinhos de outros países, Coletta et al. (2014) encontraram para vinhos italianos uma concentração de 2273,0 a 2958,0 mg/L, Cliff, King e Schlosser (2007) encontraram em vinhos colombianos valores de 932,0 a 1063,0 mg/L, Mattivi et al. (2000) encontraram teores de polifenóis totais menores do que o presente estudo para os vinhos da variedade Rebo (1376,0 mg/L) e Teroldego (1850,0 mg/L), cultivados na região de Trentino, Itália. Cimino et al. (2007) encontraram para o vinho Barbera cultivado na Itália concentrações maiores de polifenóis totais (3770,0 mg/L) e antocianinas (247,0 mg/L) do que neste estudo.

Tabela 4 - Concentração dos compostos fenólicos totais e parâmetros de cor para os vinhos das variedades Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego elaborados com uvas cultivadas na região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012.

	VINHOS				
	Ancellotta	Rebo	Nebbiolo	Barbera	Teroldego
<i>Safra 2011</i>					
PT	3926,23±32,79 ^e	2262,30±16,39 ^c	1756,83±22,57 ^b	1319,67±7,10 ^a	3356,56±20,49 ^d
PP	3587,72±35,09 ^e	1807,02±17,54 ^c	1573,10±24,16 ^b	1105,26±7,60 ^a	2978,07±21,93 ^d
PNP	478,64±27,04 ^c	317,51±20,02 ^b	556,83±22,94 ^d	259,34±8,26 ^a	238,84±4,29 ^a
OD	672,22±48,70 ^c	360,33±13,20 ^a	600,91±22,86 ^b	366,86±9,98 ^a	654,80±1,63 ^{bc}
ET	239,13±2,60 ^e	96,48±3,44 ^b	38,29±2,38 ^a	118,44±0,65 ^c	210,41±3,44 ^d
FLVA	788,42±5,11 ^e	454,85±0,01 ^c	325,99±4,54 ^b	269,44±1,47 ^a	506,88±7,37 ^d
AMT	190,19±2,40 ^e	120,90±2,13 ^c	0,14±0,04 ^a	25,49±1,14 ^b	171,86±9,11 ^d
AC*	11,78±0,52 ^d	7,90±0,40 ^c	2,38±1,61 ^a	4,09±0,60 ^{ab}	5,47±0,78 ^b
AM*	34,57±0,42 ^d	39,60±0,40 ^a	19,24±2,84 ^b	24,20±0,85 ^c	42,32±0,60 ^a
AP*	53,65±0,17 ^a	52,50±0,30 ^a	78,37±1,46 ^c	71,70±0,29 ^b	52,21±0,20 ^a
IC*	35,59±1,58 ^e	13,87±0,15 ^c	3,07±0,06 ^a	6,67±0,01 ^b	24,07±0,16 ^d
TC*	1,23±0,11 ^{ab}	0,97±0,02 ^c	1,34±0,03 ^b	1,17±0,01 ^a	1,30±0,01 ^{ab}
DC*	31,40±1,58 ^e	11,93±0,13 ^c	2,79±0,06 ^a	6,01±0,01 ^b	21,27±0,17 ^d
<i>Safra 2012</i>					
PT	4204,92±16,39 ^e	2409,84±8,20 ^c	2323,77±4,10 ^a	2360,66±8,20 ^b	3209,02±4,10 ^d
PP	3885,96±17,54 ^e	1964,91±8,77 ^c	1872,81±4,39 ^a	1912,28±8,77 ^b	2820,18±4,39 ^d
PNP	197,37±17,16 ^c	246,92±18,11 ^a	414,76±5,72 ^d	66,44±2,87 ^b	240,27±8,58 ^a
OD	777,68±2,04 ^d	402,79±6,80 ^a	403,33±8,16 ^a	502,94±3,27 ^b	579,14±3,77 ^c
ET	286,06±1,13 ^d	138,71±3,44 ^c	92,80±1,35 ^b	183,39±2,83 ^a	184,89±3,62 ^a
FLVA	1100,44±4,42 ^e	560,18±5,53 ^c	67,18±5,11 ^a	386,50±4,42 ^b	692,55±9,21 ^d
AMT	215,19±0,94 ^d	181,57±4,91 ^a	22,59±0,66 ^b	76,34±0,26 ^c	184,18±2,36 ^a
AC*	9,87±1,35 ^a	11,96±0,97 ^a	2,91±0,92 ^b	5,28±0,38 ^c	10,64±0,29 ^a
AM*	41,08±0,30 ^c	41,02±0,35 ^{bc}	33,20±0,61 ^d	39,29±0,43 ^a	39,92±0,41 ^{ab}
AP*	49,05±1,65 ^a	47,02±0,62 ^a	63,89±1,19 ^c	55,43±0,37 ^b	49,45±0,38 ^a
IC*	44,08±0,20 ^e	17,21±0,22 ^c	5,55±0,03 ^a	13,46±0,02 ^b	18,82±0,25 ^d
TC*	1,10±0,02 ^d	0,97±0,03 ^c	0,90±0,01 ^b	0,69±0,01 ^a	0,73±0,01 ^a
DC*	38,89±0,21 ^e	15,14±0,23 ^c	4,91±0,03 ^a	11,45±0,03 ^b	15,97±0,23 ^d

Valores médios ± desvio padrão. Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre os locais. Teste de Tukey realizado separadamente para cada safra. *expresso em índice (unidades de absorbância). PT: polifenóis totais (mg/L de ácido gálico); PP: polifenóis polymerizados (mg/L de catequina); PNP: polifenóis não-polymerizado (mg/L de catequina); OD: *orto*-difenóis (mg/L de catequina); ET: éster tartárico (mg/L de ácido cafeico); FLVA: flavanóis totais (mg/L de catequina); AMT: antocianinas monoméricas totais (mg/L de malvidina 3-glicosídeo); AC: antocianinas copigmentadas; AM: antocianinas monoméricas; AP: antocianinas poliméricas; IC: intensidade da cor; TC: tonalidade da cor; DC: densidade de cor.

3.3 COMPOSTOS FENÓLICOS INDIVIDUAIS

Os resultados da quantificação dos compostos fenólicos individuais e ácidos orgânicos determinados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência das variedades de vinhos estão apresentados na Tabela 5. O teor total de ácidos hidroxibenzoicos dos vinhos variou de 20,71 a 46,41 mg/L safra 2011 e 21,62 a 36,62 mg/L safra 2012. Entre esses ácidos fenólicos, o ácido gálico foi encontrado em maiores concentrações nos vinhos, com variações entre 8,16 (Rebo 2012) a 26,48 mg/L (Teroldego 2011). Estudos realizados com diferentes vinhos também encontraram o ácido gálico como o ácido hidroxibenzoico predominante (GÓMEZ-ALONSO et al., 2007; ALÉN-RUIZ et al., 2009; PORGALI; BÜYÜKTUNCEL, 2012; GRIS et al., 2013).

A concentração de ácidos hidroxicinâmicos total dos vinhos variou de 4,65 (Nebbiolo 2011) a 123,55 mg/L (Barbera 2012). As maiores concentrações foram para os ácidos *trans*-caftárico e cafeico, sendo predominantes nos vinhos da variedade Barbera, com 64,68 e 99,20 mg/L de ácido caftárico e 16,23 e 16,02 mg/L de ácido cafeico, safras 2011 e 2012, respectivamente. Esses teores de ácido caftárico estão similares aos valores encontrados por Gris et al. (2013) em vinhos Merlot (73,59 e 92,30 mg/L) e Sangiovese (68,68 e 99,85 mg/L) cultivados em São Joaquim, SC, safras 2006 e 2007, respectivamente, no entanto, o ácido caféico foi detectado em menores concentrações em relação ao presente estudo, para os vinhos Merlot (8,55 e 9,16 mg/L) e Sangiovese (8,09 e 4,32 mg/L). Os resultados quantificados para os ácidos hidroxicinâmicos nos vinhos analisados estão de acordo com outras pesquisas (BURIN et al., 2011a; GINJOM et al., 2011; BAI et al., 2013; MALINOVSKI, 2013).

O teor de flavonóis (quercetina, miricetina e campferol) foi maior nas amostras de vinhos Ancellotta. Dentre os vinhos, a quercetina apresentou um teor que variou de 13,44 a 38,64 mg/L, a miricetina apresentou variação entre 1,48 a 67,92 mg/L, e o campferol variou de 2,49 a 11,20 mg/L. Os teores totais de flavonóis nos vinhos variam de 20,34 (Nebbiolo 2011) a 104,38 mg/L (Ancellotta 2011). Estes valores quantificados em nosso trabalho são maiores que o teor total encontrado em estudos de Gris et al. (2013) (variação de 17,05 a 40,01 mg/L) e Malinovski (2013) (variação de 26,26 a 39,70 mg/L) com diferentes vinhos tintos brasileiros cultivados em Santa Catarina, e, em estudos de Bai et al. (2013) com vinho chinês jovem e envelhecido durante dois anos (18,56 e 22,13 mg/L, respectivamente), em estudos de Porgali e Büyüktuncel (2012) com diferentes vinhos turqueses (variação de 2,23 a

10,13 mg/L), e em estudos de Ginjom et al. (2011) com vinhos australianos (variação de 7,00 a 9,50 mg/L).

Dentre os compostos flavanóis presentes nos vinhos, destacam-se a (+)-catequina e a (-)-epicatequina, que apresentam grande importância à saúde devido à atividade antioxidante que exercem (DUEÑAS et al., 2010). A catequina foi o composto fenólico predominante nos vinhos, com uma variação entre 20,53 (Rebo 2011) a 186,14 mg/L (Ancellotta 2012). Quanto a epicatequina, as concentrações variaram entre 21,72 (Barbera 2012) a 88,83 mg/L (Ancellotta 2011). Estudos feitos por Porgali e Büyüktuncel (2012) também identificaram a catequina como o composto fenólico majoritários nos vinhos. De maneira geral, as concentrações encontradas para os compostos flavanóis nos vinhos analisados são consideradas maiores que pesquisas com diferentes vinhos. Em estudos realizados por Malinovski (2013) as concentrações variaram de 19,80 a 40,00 mg/L de catequina e 10,20 a 14,10 mg/L de epicatequina para os vinhos Rebo e Sangiovese, respectivamente, cultivados na região de Água Doce, SC. Dias et al. (2010) encontraram concentrações de 7,51 a 73,20 mg/L para a catequina e 5,08 a 43,32 mg/L de epicatequina para diferentes vinhos do Vale do São Francisco, Brasil. Para vinhos cultivados em diferentes regiões vitícolas do mundo, estudos com Gómez-Alonso et al. (2007) encontraram concentrações de 31,01 e 12,78 mg/L de catequina e epicatequina, respectivamente, e Alén-Ruiz et al. (2009) obtiveram teores de catequina que variaram entre 15,00 a 32,00 mg/L, e para a epicatequina entre 5,00 a 20,00 mg/L.

Entre os estilbenos, o *trans*-resveratrol é amplamente estudado por ter importante papel na saúde, principalmente devido ao seu potencial antioxidante e seu efeito cardioprotetor (VITRAC et al., 2005; FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012). O *trans*-resveratrol foi detectado nas amostras de vinhos em concentrações que variaram entre 0,50 a 4,94 mg/L. A variedade Barbera apresentou os maiores valores (4,94 e 1,62 mg/L safra 2011 e 2012, respectivamente). Esses resultados encontrados nos vinhos analisados estão de acordo com outras pesquisas, estudos com vinhos tintos brasileiros realizados por Souto et al. (2001) obtiveram concentrações que variaram de 0,82 a 5,43 mg/L; Vitrac et al. (2005) obtiveram variação de 1,77 a 5,34 mg/L e Malinovski (2013) em estudos com o vinho Rebo obtiveram concentrações de 0,70 e 1,40 mg/L. Em estudos com diferentes vinhos cultivados na região de Trentino, Itália, Mattivi (1993) encontrou concentrações que variaram entre 1,20 a 6,12 mg/L, dentre eles a variedade Teroldego (média 1,47 mg/L). Dentre os diversos fatores que influenciam a concentração de estilbenos nos vinhos, podemos destacar a variedade de uva e as

condições climáticas específicas da região de cultivo, que é diferente para cada safra, considerando que o clima influencia a síntese de estilbenos, uma vez que estes são sintetizados em condições de estresse (SOUTO et al., 2011; VITRAC et al., 2005; FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012).

O tirosol é um composto presente no vinho produzido a partir da tirosina pelas leveduras durante a fermentação do mosto, esse composto possui importante efeito cardioprotetor (GRIS et al., 2011a; PIÑERO et al., 2011). Os vinhos analisados apresentaram teores que variaram de 15,92 a 73,75 mg/L, quantificados nos vinhos Nebbiolo (2011) e Ancellotta (2012), respectivamente. Os maiores teores de tirosol nos vinhos foram observados nas variedades Teroldego (64,36 e 51,63 mg/L) e Ancellotta (26,75 e 73,75 mg/L), safras 2011 e 2012, respectivamente. E os menores teores observados foram para os vinhos Nebbiolo (15,92 mg/L) safra 2011 e Barbera (34,91 mg/L) safra 2012. Essas concentrações estão de acordo com outras pesquisas, Gris et al. (2011a) obtiveram valores que variaram entre 23,40 a 47,85 mg/L em vinhos brasileiros e Piñero et al. (2011) obtiveram variação entre 20,38 a 44,46 mg/L em vinhos espanhóis.

O teor das principais antocianinas monoglicosídeos (delfinidina, cianidina, peonidina e malvidina) dos vinhos está apresentado na Tabela 5. O teor total das antocianinas monoglicosídeos nos vinhos variou entre 1,60 a 54,72 mg/L, corresponde as amostras de vinhos Nebbiolo (2011) e Ancellotta (2012), respectivamente. Os valores totais encontrados foram maiores para os vinhos da variedade Ancellotta (30,08 e 54,72 mg/L), Teroldego (25,43 e 51,56 mg/L), Rebo (21,65 e 31,66 mg/L), Barbera (4,90 e 18,52 mg/L) e Nebbiolo (1,60 a 6,90 mg/L), nas safras 2011 e 2012, respectivamente. Esses resultados estão próximos a outras pesquisas com vinhos tintos. Andrade et al. (2013) obtiveram concentrações para diferentes vinhos cultivados no Vale de São Francisco e no Rio Grande do Sul, Brasil, que variaram entre 36,14 a 47,99 mg/L e 28,29 a 60,94 mg/L, respectivamente. Gris et al. (2013) obtiveram concentrações totais que variaram entre 7,61 a 81,55 mg/L em vinhos cultivados no Sul do Brasil, assim como também em estudos realizados por Malinovski (2013), que obteve teores totais que variaram entre 15,80 a 148,00 mg/L, destacando a variedade Rebo (26,60 e 148,00 mg/L). García-Falcón et al. (2007) encontraram valores totais de antocianinas em vinhos espanhóis armazenados por três meses que variaram de 90,00 e 46,00 mg/L, e valores de 37,00 e 5,00 mg/L quando armazenados por um ano.

Conforme os resultados do presente estudo observa-se menor concentração de antocianinas monoglicosídeos nos vinhos safra 2011, em relação à safra 2012 (Tabela 5). Esses resultados podem ser justificados pelas reações de condensação, autoassociação e copigmentação das antocianinas com outros compostos fenólicos (MAZZA; MINIATI, 1946; BOULTON, 2001; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; HE et al., 2010). Assim como já evidenciado nas análises espectrofotométricas do presente estudo, e em demais trabalhos com vinhos tintos (GARCÍA-FALCÓN et al., 2007; BURIN et al., 2011a). As concentrações de antocianinas monoméricas nos vinhos variam conforme a variedade e a região de cultivo das uvas, uma vez que, seu teor é afetado por diversos fatores ambientes e práticas vitícolas (GÓMEZ GALLEGO et al., 2012; ANDRADE et al., 2013; COLETTA et al., 2014).

A concentração dos ácidos orgânicos nos vinhos varia de acordo com a variedade de uva, estágio de maturação, local de cultivo e técnicas de vinificação. Os resultados de suas quantificações nos vinhos estão apresentados na Tabela 5. Em todas as amostras de vinhos analisados foi detectada a presença de ácido málico, indicando que a fermentação malolática não foi concluída. A predominância do ácido láctico indica a ocorrência da fermentação malolática completa (JACKSON, 2008; PREINER et al., 2013). A fermentação dos vinhos estudados ocorreu de forma espontânea, sem a adição de bactérias selecionadas, o que pode justificar os resultados.

O ácido tartárico é característico em uvas e vinhos, os baixos teores detectados nos vinhos analisados podem ser explicados devido à precipitação deste ácido com sais, com o potássio, formando o bitartrato de potássio (JACKSON, 2008). O ácido succínico foi detectado em baixos teores nos vinhos analisados, este ácido é formado através do metabolismo das leveduras durante o processo de fermentação (JACKSON, 2008). Não foi detectado presença de ácido cítrico nas amostras de vinhos. Este composto geralmente não é detectado em vinhos (MATO; SUÁREZ-LUQUE; HUIDOBRO, 2007), podendo ter sido metabolizado durante a fermentação.

Tabela 5 - Concentração dos compostos fenólicos individuais (mg/L) e ácidos orgânicos (g/L) para os vinhos das variedades Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego elaborados com uvas cultivadas na região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012.

(Continua)

Compostos	Safrá 2011				
	Ancellotta	Rebo	Nebbiolo	Barbera	Teroldego
<i>Ácidos hidroxibenzoicos</i>					
Gálico	21,39±0,02 ^d	8,41±0,01 ^a	11,85±0,06 ^b	20,95±0,01 ^c	26,48±0,09 ^e
Protocateico	11,05±0,04 ^d	7,65±0,03 ^b	7,47±0,08 ^a	12,20±0,11 ^e	10,04±0,01 ^c
Vanílico	6,81±0,06 ^e	2,29±0,01 ^a	4,57±0,04 ^e	3,22±0,01 ^b	4,93±0,05 ^d
Serínico	4,25±0,01 ^e	0,66±0,01 ^b	0,47±0,01 ^a	3,85±0,01 ^d	3,21±0,02 ^c
Elágico	1,15±0,02 ^b	1,70±0,01 ^d	0,85±0,01 ^a	1,56±0,01 ^c	1,75±0,01 ^e
<i>Ácidos hidroxicinâmicos</i>					
Cafeico	3,59±0,09 ^c	0,66±0,01 ^b	0,36±0,01 ^a	16,23±0,21 ^e	4,88±0,01 ^d
<i>trans</i> -caftárico	2,50±0,02 ^a	3,22±0,20 ^a	3,18±0,02 ^a	64,68±0,87 ^c	4,51±0,06 ^b
<i>p</i> -cumárico	2,20±0,01 ^d	0,97±0,02 ^b	0,89±0,01 ^a	3,28±0,04 ^e	1,43±0,01 ^c
Ferúlico	1,28±0,01 ^c	0,64±0,04 ^b	0,22±0,02 ^a	1,70±0,03 ^d	0,22±0,01 ^a
<i>Flavonóis</i>					
Campferol	4,67±0,07 ^e	2,99±0,05 ^b	3,61±0,05 ^c	2,49±0,25 ^a	4,21±0,03 ^d
Quercetina	31,79±0,40 ^a	13,44±0,49 ^b	15,25±0,21 ^c	30,12±1,21 ^a	17,70±0,12 ^d
Miricetina	67,92±0,94 ^e	23,95±1,00 ^c	1,48±0,01 ^a	12,77±0,04 ^b	45,17±0,18 ^d
<i>Flavanóis</i>					
(+)-catequina	110,02±0,01 ^d	20,53±0,64 ^a	56,40±0,03 ^b	148,31±0,05 ^e	97,92±0,90 ^c
(-)-epicatequina	88,83±2,01 ^e	65,55±2,12 ^c	48,73±1,67 ^b	22,34±0,23 ^a	77,05±1,28 ^d
<i>Estilbeno</i>					
<i>trans</i> -resveratrol	0,78±0,01 ^c	0,89±0,03 ^d	0,69±0,01 ^b	4,94±0,01 ^e	0,57±0,01 ^a
<i>Outro</i>					
Tirosol	26,75±0,70 ^d	23,91±0,61 ^c	15,92±0,05 ^a	17,46±0,15 ^b	64,36±0,22 ^e
<i>Antocianinas monoglicosídeos</i>					
Delfinidina	5,91±0,05 ^e	3,39±0,04 ^c	1,12±0,01 ^a	1,34±0,01 ^b	4,63±0,16 ^d
Cianidina	2,90±0,02 ^c	1,77±0,08 ^a	nd	nd	2,22±0,10 ^b
Peonidina	2,45±0,19 ^d	0,69±0,01 ^b	0,23±0,01 ^a	0,31±0,01 ^a	1,78±0,07 ^c
Malvidina	18,82±0,52 ^e	15,80±0,07 ^c	0,25±0,01 ^a	3,25±0,06 ^b	16,80±0,52 ^d
<i>Ácidos orgânicos</i>					
Tartárico	1,23±0,02 ^c	0,47±0,01 ^a	0,73±0,06 ^b	2,00±0,01 ^d	0,54±0,01 ^a
Málico	4,09±0,03 ^c	1,69±0,02 ^a	2,44±0,07 ^b	1,82±0,02 ^a	9,98±0,14 ^d
Lático	4,53±0,10 ^c	4,07±0,05 ^a	3,89±0,12 ^a	3,53±0,01 ^b	4,86±0,05 ^d
Succínico	0,76±0,01 ^e	0,55±0,01 ^c	0,44±0,01 ^b	0,37±0,01 ^a	0,60±0,01 ^d
Cítrico	nd	nd	nd	nd	nd

Tabela 5 - Concentração dos compostos fenólicos individuais (mg/L) e ácidos orgânicos (g/L) para os vinhos das variedades Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego elaborados com uvas cultivadas na região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012.

(Conclusão)

Compostos	Safrá 2012				
	Ancellotta	Rebo	Nebbiolo	Barbera	Teroldego
<i>Ácidos hidroxibenzoicos</i>					
Gálico	11,75±0,01 ^c	8,16±0,05 ^a	17,63±0,08 ^e	14,27±0,13 ^d	10,61±0,07 ^b
Protocateico	6,39±0,04 ^d	4,73±0,02 ^a	6,06±0,10 ^c	4,45±0,05 ^b	4,77±0,03 ^a
Vanílico	5,58±0,05 ^e	1,28±0,01 ^a	4,58±0,06 ^d	1,46±0,01 ^b	2,47±0,12 ^c
Serínico	0,95±0,01 ^e	0,72±0,01 ^c	0,24±0,01 ^a	0,76±0,01 ^d	0,59±0,02 ^b
Elágico	8,03±0,01 ^a	6,73±0,01 ^b	8,11±0,05 ^a	9,99±0,01 ^d	7,77±0,14 ^c
<i>Ácidos hidroxicinâmicos</i>					
Cafeico	5,21±0,01 ^a	5,09±0,01 ^a	8,91±0,06 ^b	16,01±0,09 ^c	5,19±0,04 ^a
<i>trans</i> -caftárico	2,78±0,01 ^a	10,70±0,09 ^d	7,66±0,06 ^c	99,20±0,73 ^e	4,33±0,15 ^b
<i>p</i> -cumárico	1,38±0,01 ^c	0,89±0,01 ^a	1,77±0,03 ^d	3,05±0,01 ^e	1,22±0,02 ^b
Ferúlico	0,29±0,01 ^b	7,55±0,04 ^e	0,12±0,01 ^a	5,29±0,03 ^d	1,31±0,06 ^c
<i>Flavonóis</i>					
Campferol	11,20±0,09 ^d	4,96±0,02 ^b	7,22±0,03 ^a	6,68±0,03 ^a	9,43±0,49 ^c
Quercetina	38,64±0,46 ^d	18,68±0,23 ^b	24,68±0,74 ^a	24,68±0,02 ^a	30,00±0,62 ^c
Miricetina	52,34±0,58 ^e	15,46±0,09 ^c	4,04±0,05 ^a	13,88±0,02 ^b	17,27±0,06 ^d
<i>Flavanóis</i>					
(+)-catequina	186,14±1,64 ^d	32,95±2,08 ^a	78,53±0,17 ^b	199,31±0,30 ^e	101,86±8,89 ^c
(-)-epicatequina	69,60±0,25 ^e	51,79±0,60 ^d	26,30±1,61 ^b	21,72±0,02 ^a	40,88±0,87 ^c
<i>Estilbeno</i>					
<i>trans</i> -resveratrol	1,52±0,01 ^d	0,50±0,01 ^a	0,70±0,01 ^b	1,62±0,01 ^e	1,01±0,01 ^c
<i>Outro</i>					
Tirosol	73,75±0,04 ^e	64,20±0,10 ^d	43,48±0,14 ^b	34,91±0,10 ^a	51,63±0,18 ^c
<i>Antocianinas monoglicosídeos</i>					
Delfinidina	10,22±0,03 ^e	6,78±0,05 ^c	1,91±0,01 ^a	3,41±0,02 ^b	9,15±0,03 ^d
Cianidina	6,65±0,05 ^e	3,06±0,02 ^c	0,28±0,01 ^a	1,75±0,02 ^b	5,82±0,02 ^d
Peonidina	3,99±0,09 ^b	1,56±0,01 ^c	1,42±0,03 ^a	1,41±0,04 ^a	4,08±0,02 ^b
Malvidina	33,86±0,10 ^e	20,26±0,14 ^c	3,29±0,05 ^a	11,95±0,13 ^b	32,51±0,12 ^d
<i>Ácidos orgânicos</i>					
Tartárico	1,40±0,01 ^a	1,59±0,01 ^b	1,78±0,01 ^c	2,18±0,01 ^d	nd
Málico	5,10±0,08 ^d	2,55±0,08 ^a	3,42±0,06 ^c	2,95±0,04 ^b	6,95±0,02 ^e
Lático	3,74±0,06 ^b	2,62±0,09 ^a	2,78±0,05 ^a	3,12±0,07 ^c	3,84±0,07 ^b
Succínico	0,65±0,01 ^a	0,70±0,01 ^b	0,65±0,01 ^a	0,66±0,01 ^a	1,51±0,04 ^c
Cítrico	nd	nd	nd	nd	nd

Valores médios ± desvio padrão. Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as variedades. Teste de Tukey realizado separadamente para cada safra. nd: não detectado.

3.4 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE E CORRELAÇÃO COM OS COMPOSTOS FENÓLICOS

A capacidade antioxidante total *in vitro* dos vinhos das variedades de uvas Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego, cultivados na região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012, foram avaliados através dos métodos ABTS, DPPH e FRAP, os resultados estão apresentados na Figura 1. O método ABTS apresentou os maiores valores de atividade antioxidante nos vinhos, variando entre 6,00 a 11,18 mMol TEAC safra 2011, e 10,30 a 11,12 mMol TEAC safra 2012, com exceção a variedade Ancellotta safra 2012, que obteve maiores teores para o método DPPH (12,07 mMol TEAC). Os resultados observados quanto à capacidade antioxidante obtida utilizando o método FRAP foi menor para todas as amostras. Outros estudos também encontraram maiores valores de atividade antioxidante em vinhos com os radicais ABTS e DPPH (RIVERO-PÉREZ; MUÑIZ; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, 2008; BURIN et al., 2011a).

Os vinhos das variedades analisadas neste estudo demonstraram diferença significativa ($p < 0,05$) na capacidade antioxidante, sendo que os maiores teores na safra 2011 foram observados para os vinhos Ancellotta nos métodos DPPH e FRAP, e para o vinho Teroldego no método ABTS. Os menores valores de atividade antioxidante foram para os vinhos Barbera. Para as amostras safra 2012, o vinho Ancellotta apresentou os maiores valores de atividade antioxidante. Os menores teores foram para os vinhos Nebbiolo e Barbera que não diferiram significativamente ($p < 0,05$) entre si utilizando os métodos ABTS e DPPH. Esses resultados evidenciam que a capacidade antioxidante dos vinhos esta correlacionada ao teor de polifenóis, onde, o maior teor de polifenóis foi encontrado nos vinhos Ancellotta e Teroldego, que apresentaram maior atividade antioxidante, assim como, menor capacidade antioxidante foi encontrada nos vinhos Nebbiolo e Barbera.

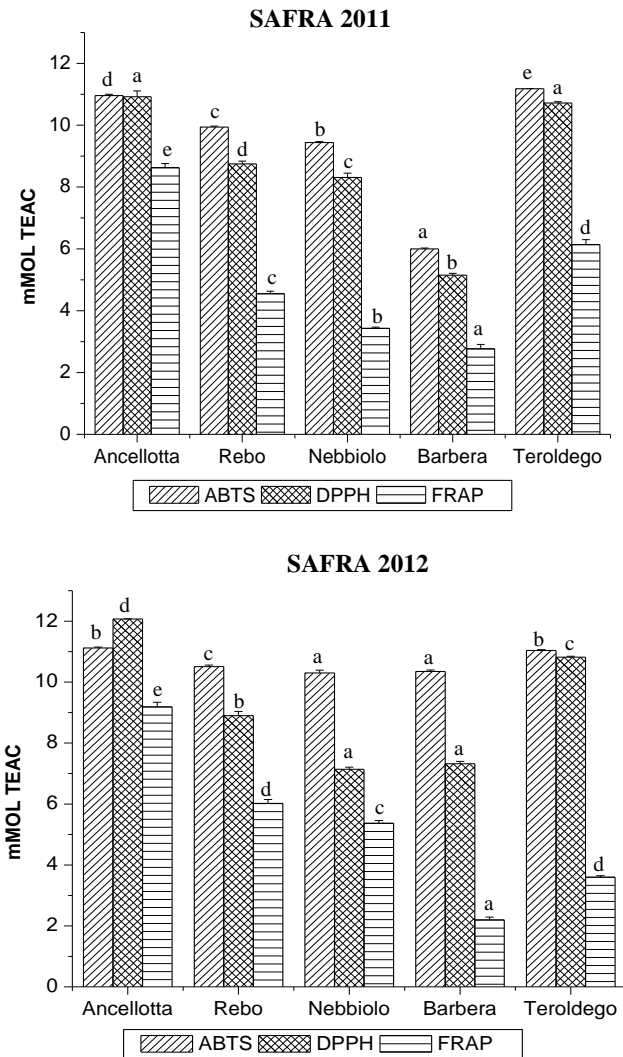
Através da análise de correlação, uma correlação significativa ($p < 0,05$) dos vinhos com a atividade antioxidante determinada pelos métodos ABTS, DPPH e FRAP e os compostos fenólicos quantificados no presente estudo foi observada. A matriz de correlação demonstrou que a maioria das variáveis apresentou valores superiores a 0,5, o que demonstra que a correlação variou de moderada a forte ($> 0,8$) (MONTGOMERY, 2001). Uma correlação positiva dos vinhos foi observada nos três métodos (ABTS, DPPH e FRAP) na safra 2011 com os compostos fenólicos individuais campferol ($R = 0,83; 0,90$ e $0,87$), miricetina ($R = 0,63; 0,75$ e $0,96$), ácido vanílico ($R = 0,53; 0,65$ e $0,78$) e

antocianinas monoglicosídeos (malvidina, delphinidina, cianidina e peonidina) ($R > 0,70$), respectivamente. Também foi observada uma correlação positiva dos vinhos com os polifenóis totais ($R = 0,83; 0,92$ e $0,98$), flavanóis totais ($R = 0,73; 0,82$ e $0,99$), antocianinas monoméricas totais ($R = 0,74; 0,81$ e $0,90$), *orto*-difenois ($R = 0,70; 0,76$ e $0,67$), intensidade de cor ($R = 0,67; 0,79$ e $0,98$) e densidade de cor ($R = 0,67; 0,78$ e $0,97$), para os métodos ABTS, DPPH e FRAP, respectivamente. Quanto aos compostos fenólicos analisados nos vinhos safra 2011, a epicatequina apresentou forte correlação ($R > 0,90$) com a capacidade antioxidante dos vinhos. Outros estudos também mostram que os flavanóis contribuem para a atividade antioxidante dos vinhos (FERNÁNDEZ-PACHÓN et al., 2004; DUEÑAS et al., 2010).

Para os vinhos safra 2012, uma correlação positiva com os compostos fenólicos individuais epicatequina ($R = 0,74; 0,86$ e $0,86$), miricetina ($R = 0,77; 0,84$ e $0,74$), tirosol ($R = 0,67; 0,80$ e $0,88$) e quercetina ($R = 0,79; 0,77$ e $0,52$) foram observados nos métodos ABTS, DPPH e FRAP, respectivamente, assim como, para os polifenóis totais ($R = 0,91; 0,93$ e $0,67$), flavanóis totais ($R = 0,89; 0,94$ e $0,59$), *orto*-difenois ($R = 0,84; 0,85$ e $0,52$), intensidade de cor ($R = 0,81; 0,88$ e $0,73$) e densidade de cor ($R = 0,80; 0,87$ e $0,75$), nos três métodos, respectivamente. Correlações positivas dos vinhos com os métodos ABTS e DPPH também foram observadas para o campferol ($R = 0,82$ e $0,78$) e éster tartárico ($R = 0,78$ e $0,80$), respectivamente. Dentre os compostos analisados nos vinhos safra 2012, as antocianinas monoglicosídeos (malvidina, delphinidina, cianidina e peonidina) foram os compostos que apresentaram forte correlação ($R > 0,90$) com a atividade antioxidante dos vinhos para os radicais ABTS e DPPH, da mesma forma que as antocianinas monoméricas totais ($R > 0,80$). Outras pesquisas também mostram que as antocianinas contribuem para a capacidade antioxidante dos vinhos (FERNÁNDEZ-PACHÓN et al., 2004; RIVERO-PÉREZ; MUÑIZ; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, 2008; ALÉN-RUIZ et al., 2009).

Os resultados encontrados estão de acordo com outros estudos que afirmam que a capacidade antioxidante do vinho é dependente da classe e estrutura de cada composto fenólico individual e também do teor total (LUCENA et al., 2010; BURIN et al., 2011a; PORGALI; BÜYÜKTUNCEL, 2012; COLETTA et al., 2014).

Figura 1 – Atividade antioxidante *in vitro* determinada através dos métodos ABTS, DPPH e FRAP (mMol TEAC) para os vinhos das variedades Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego elaborados com uvas cultivadas na região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012.



Valores médios \pm desvio padrão. Colunas com letras diferentes para o mesmo método indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre os vinhos de cada variedade. Teste de Tukey realizado separadamente para cada safra.

3.5 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A Análise de Componentes Principais (ACP) foi realizada a fim de obter mais informações sobre a influência das variedades de uvas e safras sobre a composição fenólica dos vinhos. Para o ACP foi utilizado dois componentes principais (Fator 1 x Fator 2) que explicaram 64,07 % de variabilidade dos dados. A primeira componente representou 43,67 % e a segunda componente 20,40 % da dispersão total, e foram responsáveis por separar os vinhos conforme as variedades de uvas (exceto a Rebo) e safras (Figura 2).

A análise multivariada indicou que os vinhos apresentaram comportamento diferente em termos de associação com as variáveis. Os vinhos posicionados no lado negativo ao Fator 1 foram associados com a maioria das análises quantitativas realizadas, sendo que as variáveis com maior contribuição para a separação das amostras de vinhos foram os compostos fenólicos individuais (tirosol, campferol, quercetina, miricetina, catequina, epicatequina e os ácidos elágico e vanílico), polifenóis totais, flavanóis totais, antocianinas monoméricas totais, antocianinas monoglicosídeos (malvidina, delfinidina, cianidina e peonidina) e atividade antioxidante pelos três métodos (ABTS, DPPH e FRAP). Isso ocorreu, provavelmente, devido as maiores concentrações dos compostos fenólicos avaliados nos vinhos Ancellotta e Teroldego safras 2011 e 2012 e Rebo safra 2012 em relação aos demais vinhos, o que também promoveu uma maior atividade antioxidante. Enquanto que, os vinhos posicionados no lado positivo ao Fator 1 apresentaram associação com o *trans*-resveratrol e os ácidos *p*-cumárico, cafeico, *trans*-caftárico, ferúlico, gálico, siríngico e protocateico. Estes resultados demonstram que os vinhos elaborados com diferentes variedades de uvas cultivadas na região de Campos Novos apresentaram características típicas conforme as variedades e safras.

Figura 2 - Análise de Componentes Principais (ACP) utilizando os resultados de compostos fenólicos individuais, polifenóis totais (PT), antocianinas monoméricas totais (AMT), flavanóis totais (FLVA) e atividade antioxidante pelos métodos ABTS, DPPH e FRAP para os vinhos Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego elaborados com uvas cultivadas na região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012.

(Continua)

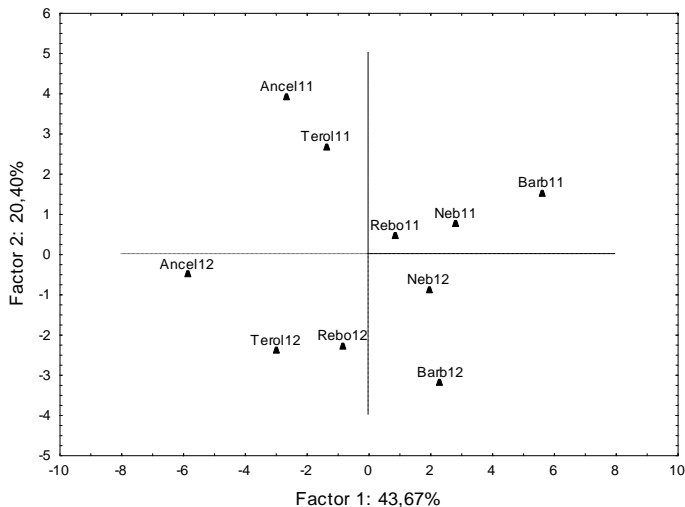
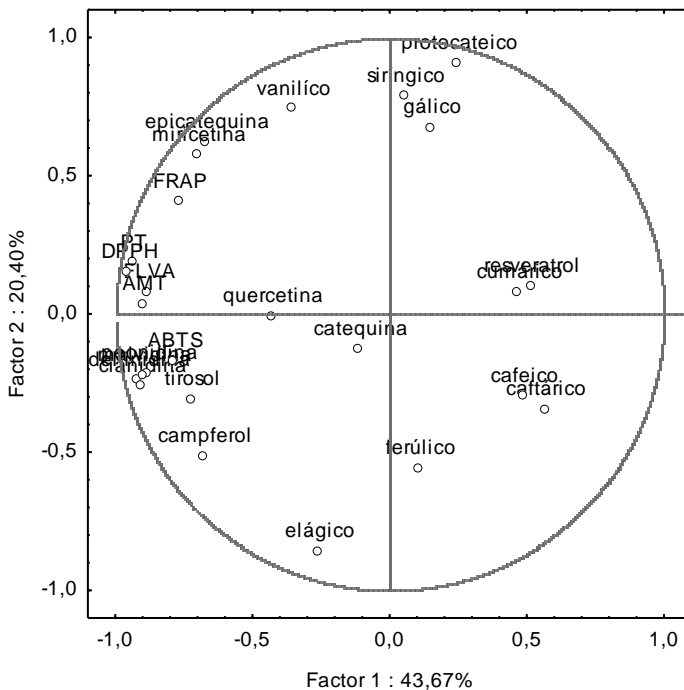


Figura 2 - Análise de Componentes Principais (ACP) utilizando os resultados de compostos fenólicos individuais, polifenóis totais (PT), antocianinas monoméricas totais (AMT), flavanóis totais (FLVA) e atividade antioxidante pelos métodos ABTS, DPPH e FRAP para os vinhos Ancellotta, Rebo, Nebbiolo, Barbera e Teroldego elaborados com uvas cultivadas na região de Campos Novos, SC, safras 2011 e 2012.

(Conclusão)



4 CONCLUSÃO

Os vinhos apresentaram os parâmetros enológicos de acordo com a Legislação Brasileira. As características químicas dos vinhos foram influenciadas conforme as variedades de uvas e safras, sendo que, diferenças significativas entre os vinhos deste estudo foram observadas em relação às famílias de compostos fenólicos determinados. A catequina foi o composto fenólico predominante nos vinhos. Teores significativos de polifenóis totais, antocianinas e capacidade antioxidante *in vitro* foram observados, e os vinhos das variedades Ancellotta, Teroldego e Rebo apresentaram os maiores teores em relação aos vinhos Barbera e Nebbiolo, destacando a variedade Ancellotta que apresentou vinhos com cor mais intensa.

O vinho Nebbiolo apresentou baixo teor de antocianinas quando comparado aos demais vinhos, principalmente na safra 2011. Isso pode ser justificado pelas reações de complexação das antocianinas, ou ainda, devido aos maiores índices de chuvas registrados durante a safra 2011, uma vez que, esta variedade é muito susceptível as variações climáticas e de solo. O que sugere que cada variedade apresenta particularidades que estão relacionadas às características de seus vinhos em resposta aos fatores climáticos e ambientais.

Correlações positivas da atividade antioxidante dos vinhos com o teor de compostos fenólicos foram observadas, sendo que, a epicatequina apresentou forte correlação com os vinhos safra 2011, e as antocianinas com os vinhos safra 2012. A análise de componentes principais separou as amostras de vinhos conforme as variedades de uva (exceto a Rebo) e safra.

Os vinhos avaliados apresentaram tipicidade própria, com destaque para os vinhos Ancellotta e Teroldego, indicando que a região de Campos Novos localizada no estado de Santa Catarina possui potencial para o cultivo de variedades de *Vitis vinifera* L., o que consolida a atividade vitícola no estado através da elaboração de vinhos de qualidade.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As variações climáticas ocorridas entre os ciclos fenológicos da videira variedade Syrah para cada região de cultivo influenciaram a extensão fenológica e o somatório térmico da videira. Foram observadas melhores condições climáticas à adaptação fenológica da videira variedade Syrah cultivada nas regiões de Marari, Água Doce e Campos Novos durante os períodos estudados. Os vinhos Syrah apresentaram características químicas de acordo com as regiões de cultivo e safras. Destacando os vinhos AD safra 2011 e os vinhos CN e AD safra 2012, por apresentarem maiores teores de compostos fenólicos e atividade antioxidante *in vitro*. Os vinhos SJ apresentaram menores teores de compostos fenólicos, principalmente de antocianinas, em relação aos demais vinhos das outras regiões, esta região apresentou as menores temperaturas do ar e uma maior duração do ciclo fenológico da videira, o que pode justificar os resultados encontrados, uma vez que, esta variedade é típica de cultivo em climas mais quentes.

Os vinhos elaborados a partir das uvas variedades Ancellotta, Teroldego, Rebo, Nebbiolo e Barbera, cultivadas nas condições climáticas da região de Campos Novos, apresentaram características químicas de acordo com as variedades de uvas e safras. Os vinhos Ancellotta, Teroldego e Rebo apresentaram maiores teores de compostos fenólicos e atividade antioxidante *in vitro* em relação aos vinhos Barbera e Nebbiolo. O vinho Nebbiolo apresentou menor teor de antocianinas quando comparado aos demais vinhos. O que sugere que cada variedade apresenta particularidades que estão relacionadas às características de seus vinhos em resposta aos fatores climáticos e ambientais.

Estes resultados encontrados indicam que o estado de Santa Catarina possui regiões vitícolas que apresentam potencial fenológico para a produção de uvas viníferas destinadas à elaboração de vinhos de qualidade, fortalecendo a vitivinicultura no estado pela busca da identidade do vinho brasileiro.

Considerando que a vitivinicultura com variedades de *Vitis vinifera* L. no estado de Santa Catarina ainda é recente, mais estudos podem ser realizados visando à caracterização dos parâmetros climáticos das regiões durante mais ciclos fenológicos. Este conhecimento pode ajudar a revelar o clima ideal para a produção de uva de melhor qualidade. Sugerem-se ainda mais estudos sobre o desenvolvimento fenológico de outras variedades de uvas nas condições de clima e solo destas regiões vitícolas de Santa Catarina, bem como a caracterização

dos vinhos incluindo análises de composição elementar, aromática e sensorial, e o monitoramento durante o tempo de guarda em garrafa.

REFERÊNCIAS

ACAVITIS. **Associação Catarinense dos Produtores de Vinhos Finos de altitude**. Santa Catarina, 2014. Disponível em:

<<http://www.acavitis.com.br/site/web/>>. Acesso em: 12 ago. 2014.

ALBERTS, P.; STANDER, M. A.; VILLIERS, A. de. Advanced ultra high pressure liquid chromatography–tandem mass spectrometric methods for the screening of red wine anthocyanins and derived pigments. **Journal of Chromatography A**, v. 1235, p. 92-102, 2012.

ALÉN-RUIZ, F.; GARCÍA-FALCÓN, M. S.; PÉREZ-LAMELA, M. C.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GÁNDARA, J. Influence of major polyphenols on antioxidant activity in Mencía and Brancellao red wines. **Food Chemistry**, v. 113, p. 53-60, 2009.

AMPLASC. Associação dos Municípios do Planalto Sul de Santa Catarina. **Histórico do Município de Campos Novos**. Prefeitura Municipal de Campos Novos. 2014. Disponível em:

<<http://www.amplasc.org.br/conteudo/?fa=1758&item=1759>>. Acesso em: 22 fev. 2014.

ANDRADE, R. H. S. de; NASCIMENTO, L. S. do; PEREIRA, G. E.; HALLWASS, F.; PAIM, A. P. S. Anthocyanic composition of Brazilian red wines and use of HPLC-UV–Vis associated to chemometrics to distinguish wines from different regions. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 256-262, 2013.

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.

BAI, B.; HE, F.; YANG, L.; CHEN, F.; REEVES, M. J.; LI, J. Comparative study of phenolic compounds in Cabernet Sauvignon wines made in traditional and Ganimedee fermenters. **Food Chemistry**, v. 141, p. 3984-3982, 2013.

BATISTA, L.; MONTEIRO, S.; LOUREIRO, V. B.; TEIXEIRA, A. R.; FERREIRA, R. B. Protein haze formation in wines revisited. The

stabilising effect of organic acids. **Food Chemistry**, v. 122, p. 1067-1075, 2010.

BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The ferrous Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of “Antioxidant Power”: The FRAP Assay. **Analytical Biochemistry**, v.239, p.70-76, 1996.

BOCK, A.; SPARKS, T.; ESTRELLA, N.; MENZEL, A. Changes in the phenology and composition of wine from Franconia, Germany. **Climate Research**, v. 50, p. 69-81, 2011.

BONFANTE, A.; BASILE, A.; LANGELLA, G.; MANNA, P.; TERRIBILE, F. A physically oriented approach to analysis and mapping of terroirs. **Geoderma**, p. 103-117, 2011.

BORGHEZAN, M.; GAVIOLI, O.; PIT, F. A.; SILVA, A. L. Comportamento vegetativo e produtivo da videira e composição da uva em São Joaquim, Santa Catarina. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 46, p. 398-405, 2011.

BOULTON, R. The Copigmentation of Anthocyanins and Its Role in the Color of Red Wine: A Critical Review. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 52, p. 67-87, 2001.

BRASIL. Agência Nacional da Vigilância Sanitária. Lei nº 10970, de 12 de novembro de 2004. Dispõem sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, e dá outras providências. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 16 novembro de 2004.

BRASIL. 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. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 31 out. 1988.

BURIN, V. M. **Caracterização de clones da variedade Cabernet Sauvignon: uvas e vinhos de São Joaquim, Santa Catarina**. 2010. 158p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias, Florianópolis, SC, 2010.

BURIN, V. M.; COSTA, L. L. F.; ROSIER, J. P.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Cabernet Sauvignon wines from two different clones, characterization and evolution during bottle ageing. **LWT – Food Science and Technology**, v. 44, p. 1931-1938, 2011a.

BURIN, V. M.; SILVA, A. L. da; MALINOVSKI, L. I.; ROSIER, J. P.; FALÇÃO, L. D.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Characterization and multivariate classification of grapes and wines of two Cabernet Sauvignon clones. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 46, p. 474-481, 2011b.

CALÒ A.; SCIENZA, A.; COSTACURTA, A. **Vitigni d'Italia**. Edagricole, Bologna, Itália, 2006.

CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNÁNDEZ, M. de L.; PÁEZ-HERNÁNDEZ, M. E.; RODRÍGUEZ, J. A.; GALÁN-VIDAL, C. A. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, p. 859-871, 2009.

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

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.

COLETTA, A.; BERTO, S.; CRUPI, P.; CRAVERO, M. C.; TAMBORRA, P.; ANTONACCI, D.; DANIELE, P. G.; PRENESTI, E. Effect of viticulture practices on concentration of polyphenolic compounds and total antioxidant capacity of Southern Italy red wines. **Food Chemistry**, v. 152, p. 467-474, 2014.

COSTANTINI, E. A. C.; BUCELLI, P.; PRIORI, S. Quaternary landscape history determines the soil functional characters of *terroir*. **Quaternary International**, p. 63-73, 2012.

CPTEC. **El Niño e La Niña**. Centro de previsão de tempo e estudos climáticos. Disponível em: <[www.http://enos.cptec.inpe.br/](http://enos.cptec.inpe.br/)>. Acesso em: 25 fev. 2014.

DIAS, F. de S.; LOVILLO, M. P.; BARROSO, C. G.; DAVID, J. M. Optimization and validation of a method for the direct determination of catechin and epicatechin in red wines by HPLC/fluorescence. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 17-20, 2010.

DUEÑAS, M.; GONZÁLEZ-MONZANO, S.; GONZÁLEZ-PARAMÁS, A.; SANTOS-BUELGA, C. Antioxidant evaluation of *O*-methylated metabolites of catechin, epicatechin and quercetin. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 51, p. 443-449, 2010.

ESCOBAL, A.; IRIONDO, C.; LABORRA, C.; ELEJALDE, E.; GONZALEZ, I. Determination of acids and volatile compounds in red Txakoli wine by highperformance liquid chromatography and gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 823, p. 349-354, 1998.

FALCÃO, L. D.; BURIN, V. M.; CHAVES, E. S.; VIEIRA, H. J.; BRIGHENTI, E.; ROSIER, J. P.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Vineyard altitude and mesoclimate influences on the phenology and maturation of Cabernet Sauvignon grapes from Santa Catarina State. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**, v. 44, p. 135-150, 2010.

FANG, F.; LI, J.-M.; PAN, Q.-H.; HUANG, W.-D. Determination of red wine flavonoids by HPLC and effect of aging. **Food Chemistry**, v. 101, p. 428-433, 2007.

FAVERO, A. C.; AMORIM, D. A. de; MOTA, R. V. da; SOARES, A. M.; SOUZA, C. R. de; REGINA, M. de A. Double-pruning of 'Syrah' grapevines: a management strategy to harvest wine grapes during the winter in the Brazilian Southeast. **Vitis - Journal of Grapevine Research**, v. 50, p. 151-158, 2011.

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

FLANZY, M.; AUBERT, S. Évaluation des Composés Phénoliques des Vins Blancs. **Annals Technologie Agricole**, v.18, p.27-44, 1969.

GAMBINI, J.; LÓPEZ-GRUESO, R.; OLASO-GONZÁLEZ, G.; INGLÉS, M.; ABDELAZID, K.; ALAMINE, M. E.; BONET-COSTA, V.; BORRÁS, C.; VINÁ, J. Resveratrol: distribución, propiedades y perspectivas. **Revista Española de Geriátría y Gerontología**, v. 48, p. 79-88, 2013.

GARCÍA-FALCÓN, M. S.; PÉREZ-LAMELA, C.; MARTÍNEZ-CARBOLLO, E.; SIMAL-GÁNDARA, J. Determination of phenolic compounds in wines: Influence of bottle storage of young red wines on their evolution. **Food Chemistry**, v. 105, p. 248-259, 2007.

GEOVEST. **Geografia de Santa Catarina**. Posição geográfica e divisão territorial. 2012. 34p.

GINJOM, I.; D'ARCY, B.; CAFFIN, N.; GIDLEY, M. Phenolic compound profiles in selected Queensland red wines at all stages of the wine-making process. **Food Chemistry**, v. 125, p. 823-834, 2011.

GIUSTI, M. 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. **Connaissance Vigne Vin**, v. 18, 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.

GONÇALVES, F. J.; ROCHA, S. M.; COIMBRA, M. A. Study of the retention capacity of anthocyanins by wine polymeric material. **Food Chemistry**, v. 134, p. 957-963, 2012.

GONZÁLEZ-MANZANO, S.; RIVAS-GONZALO, J. C.; SANTOS-BUELGA, C. Extraction of flavan-3-ols from grape seed and skin into wine using simulated maceration. **Analytica Chimica Acta**, v. 513, p. 283-289, 2004.

GÓMEZ-ALONSO, S.; GARCÍA-ROMERO, E.; HERMOSÍN-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, p. 618-626, 2007.

GÓMEZ GALLEGO, M. A.; GARCÍA-CARPINTERO, E. G.; SÁNCHEZ-PALOMO, E.; GONZÁLEZ VIÑAS, M. A.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Oenological potential, phenolic composition, chromatic characteristics and antioxidant activity of red single-variedade wines from Castilla-La Mancha. **Food Research International**, v. 48, p. 7-15, 2012.

GRANATO, D.; KATAYAMA, F. C. U.; CASTRO, I. A. Assessing the association between phenolic compounds and the antioxidant activity of Brazilian red wines using chemometrics. **LWT – Food Science and Technologic**, v. 43, p. 1542-1549, 2010.

GRIS, E. F.; BURIN, V. M.; BRIGHENTI, E.; VIEIRA, H.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Phenology and ripening of *Vitis vinifera L.* grape varieties in São Joaquim, southern Brazil: a new South American wine growing region. **Ciencia e Investigación Agraria**, v. 37, p. 61-75, 2010.

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, 2011a.

GRIS, E. F.; MATTIVI, F.; FERREIRA, E. A.; VRHOVSEK, U.; 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, 2011b.

GRIS, E. F.; MATTIVI, F.; FERREIRA, E. A.; VRHOVSEK, U.; FILHO, D. W.; PEDROSA, R. C.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Phenolic profile and effect of regular consumption of Brazilian red wines on in vivo antioxidant activity. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 31, p. 31-40, 2013.

GUEBAILIA, H. A.; CHIRA, K.; RICHARD, T.; MABROUK, T.; FURIGA, A.; VITRAC, X.; MONTI, J-P.; DELAUNAY, J-C.; MÉRRILLON, J-M. Hopeaphenol: The First Resveratrol Tetramer in Wines from North Africa. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 9559-9564, 2006.

GÜRBÜZ, O.; GÖÇMEN, D.; DAGDELEN, F.; GÜRSOY, M.; AYDIN, S.; SAHIN, I.; BÜYÜKUYSAL, L.; USTA, M. Determination of flavan-3-ols and trans-resveratrol in grapes and wine using HPLC with fluorescence detection. **Food Chemistry**, v. 100, p. 518-525, 2007.

HALL, A.; JONES, G. V. Spatial analysis of climate in winegrape-growing regions in Australia. **Australian Society of Viticulture and Oenology**, v. 16, p. 389-404, 2010.

HE, F.; MU, L.; YAN, G. L.; LIANG, N. N.; PAN, Q. H.; WANG, J.; REEVES, M. J.; DUAN, C. Q. Biosynthesis of anthocyanins and their regulation in colored grapes. **Molecules**, v. 15, p. 9057-9091, 2010.

JACKSON, D. I.; LOMBARD, P. B. Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality - A review. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 44, n. 4, p. 409-430, 1993.

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

JONES, G. V. Climate Change: Observations, Projections, and General Implications for Viticulture and Wine Production. **Working Paper**, n 7, ISSN. 1933-8147, 2007.

JONES, G. V.; DAVIS, R. E. Climate Influences on Grapevine Phenology, Grape Composition, and Wine Production and Quality for Bordeaux, France. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 51, n. 3, p. 249-261, 2000.

KELEBEK, H.; CANBAS, A.; JOURDES, M.; TEISSEDE, P. Characterization of colored and colorless phenolic compounds in Öküzgözü wines from Denizli and Elazig regions using HPLC-DAD-MS. **Industrial Crops and Products**, v. 31, p. 499-508, 2010.

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

LARRAURI, J. A.; SÁNCHEZ-MORENO, C.; RUPÉREZ, P.; SAURA-CALIXTO, F. Free radical scavenging capacity in the aging of selected red Spanish wines. **Journal of Agricultural and food Chemistry**, v. 47, p. 1603-1606, 1999.

LEÃO, P. C. de S.; SILVA, E. E. G. Caracterização fenológica e requerimentos térmicos de variedades de uvas sem sementes no vale do São Francisco. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 25, p. 458-460, 2003.

LEBON, E. Changements climatiques: quelles conséquences pour la viticulture. **CR 6ième Rencontres Rhodaniennes**, p. 31-36, 2002.

LEVENGOD, 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.

LORENZ, D.H.; EICHHORN, K.W.; BLEIHOLDER, H.; KLOSE, R.; MEIER, U.; WEBER, E. Phenological growth stages of the grapevine (*Vitis vinifera* L. ssp. *vinifera*) - codes and descriptions according to the extended BBHC scale. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 1, p. 100-103, 1995.

LUCENA, A. P. S.; NASCIMENTO, R. J. B.; MACIEL, J. A. C.; TAVARES, J. X.; BARBOSA-FILHO, J. M.; OLIVEIRA, E. J. Antioxidant activity and phenolics content of selected Brazilian wines. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.23, p.30-36, 2010.

MALINOVSKI, L. I. **Comportamento Viti-enológico da videira (*Vitis vinifera* L.) de variedades autóctones italianas na região dos Campos de Palmas em Água Doce – SC - Brasil**. 2013. 255f. Tese (Doutorado em Recursos Genéticos Vegetais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias, Florianópolis, SC, 2013.

MATTIVI, F.; GUZZON, R.; VRHOVSEK, U.; STEFANINI, M.; VELASCO, R. Metabolite Profiling of Grape: Flavonols and Anthocyanins. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 7692-7702, 2006.

MATTIVI, F.; MALOSSINI, U.; RONCADOR, I.; NICOLINI, G. Characterization of polyphenols of Rebo (I.R. 107-3) wines in comparison with other Rigotti Grosses and related varieties. **Acta Horticulturae**, v. 528, p. 693-699, 2000.

MATTIVI, F. Solid phase extraction of *trans*-resveratrol from wines for HPLC analysis. **Z Lebensmittel Untersuchung und Forschung**, v. 196, p. 522-525, 1993.

MATO, I.; SUÁREZ-LUQUE, S.; HUIDOBRO, J. A review of the analytical methods to determine organic acids in grape juices and wines. **Food Research International**, v. 38, p. 1175-1188, 2005.

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.
- MATTHEWS, M. A.; ANDERSON, M. M. Fruit ripening in *Vitis vinifera* L.: Responses to seasonal water deficits. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 39, p. 313-320, 1988.
- MAZZA, G.; MINIATI, E. **Anthocyanins in fruits, vegetables and grains**. Boca Raton: CRC Press Inc., 1993. 362 p.
- MELLO, L. M. R. de. Vitivinicultura Brasileira: Panorama 2012. **Comunicado Técnico 137**, ISSN 1808-6802, Bento Gonçalves, RS, 2013.
- MEYER, U. **Growth stades of mono-and dicotyledonous plants: BBCH Monograph**. 2^a ed. Braunschweig, 2001, 158p.
- MONAGAS, M.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; BARTOLOMÉ, 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.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 2001, 286p.
- MORENO-ARRIBAS, M. V.; POLO, M. C. **Wine Chemistry and Biochemistry**. Springer Science, New York, USA, 2009. 715p.
- OIV. **International Organisation of Vine and Wine**. International Methods of Analysis of Wines and Musts. 2009.
- OIV. **International Organisation of Vine and Wine**. International Methods of Analysis of Wines and Musts. 2011.
- ORDUÑA, R. M. de. Climate change associated effects on grape and wine quality and production. **Food Research International**, v. 4, p. 1844-1855, 2010.
- PACHECO, A. de O. **Iniciação à enologia**. Editora Senac: São Paulo, 1996, 254p.

- PALMA, M.; BARROSO, C. G. Ultrasound-assisted extraction and determination of tartaric and malic acids from grapes and winemaking by-products. **Analytica Chimica Acta**, v. 458, p. 119-130, 2002.
- PANCERI, C. P.; GOMES, T. M.; GOIS, J. S. de; 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.
- PANORETTO, L. **Polifenoli e Tecnica Enologica**, Selepress: Milan, p. 101-132, 1977.
- PEDERGNORE, V. C. **Varietá di vite**. Libro Pedergnore, 2014, 104p.
- PEDRO JÚNIOR, M. J.; SENTELHAS, P. C.; POMMER, C. V.; MARTINS, F. P.; GALLO, P. B.; SANTOS, R. R. dos.; BOVI, V.; SABINO, J. C. Caracterização fenológica da videira “Niagara Rosada” em diferentes regiões paulistas. **Bragantina**, v. 52, p. 153-160, 1993.
- PIÑEIRO, Z.; CANTOS-VILLAR, E.; PALMA, M.; PUERTAS, B. Direct liquid chromatography method for the simultaneous quantification of Hydroxytyrosol and Tyrosol in Red Wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 11683-11689, 2011.
- 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.
- PREINER, D.; TUPAJIC, P.; KONTIC, J. K.; ANDABAKA, Z.; MARKOVIC, K.; MALETIC, E. Organic acids profiles of the most important Dalmatian native grapevine (*V. vinifera* L.) cultivars. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 32, p. 162-168, 2013.
- PROTAS, J. F. da S.; CAMARGO, U. A.; MELLO, L. M. R. de. Vitivinicultura brasileira: regiões tradicionais e pólos emergentes. Vinhos finos: rumo à qualidade. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 27, p. 7-15, 2006.

PROTAS, J. F. da S.; CAMARGO, U. A. **Vitivinicultura brasileira: panorama setorial de 2010**. IBRAVIN; Embrapa Uva e Vinho, Brasília, DF, 2011, 110p.

RAMOS, M. C.; JONES, G. V.; MATÍNEZ-CASASNOVAS, J. A. Structure and trends in climate parameters affecting winegrape production in northeast Spain. **Climate Research**, v. 38, p. 1-15, 2008.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGEMNTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying and improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology Medicine**, v. 26, p. 1234-1237, 1999.

REVILLA, I.; PÉREZ-MAGARINÓ, S.; GONZÁLEZ-SÃOJOSÉ, 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.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D. **Handbook of Enology – vol. 2: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments**. Wiley & Sons, West Sussex, UK, 2006. 429p.

RIVERO-PÉREZ, M. D.; MUÑIZ, P.; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, M. L. Contribution of anthocyanin fraction of the antioxidant properties of wine. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, p. 2815-2822, 2008.

RODRIGUES, F. A. F. **Rhône Francês, berço da Syrah**. Grand Cru Brasília, 10ª ed., 2011.

ROMERO, E. G.; MUÑOZ, G. S. Determination of organic acids in grape must, wines and vinegars by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 655, p. 111-117, 1993.

ROSIER, J. P.; BRIGUENTI, E.; SCHUCK, E.; BONIN, V. Comportamento da variedade Cabernet sauvignon cultivada em vinhedos de altitude em São Joaquim – SC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 8., 2004. **Anais eletrônicos**, Florianópolis, 2004.

- ROSIER, J. P. Vinhos de altitude: características e potencial na produção de vinhos finos brasileiros. Vinhos finos: rumo à qualidade. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 27, p. 105-110, 2006.
- SANTOS, A. O.; KATE, O. Composition and chemical-sensorial profile of ‘Syrah’ cultivated under transient water stress. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, p. 272-281, 2009.
- SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colourimetry of total phenolics with phosphomolibdicphosphotungstic acid reagent. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, p. 144-158, 1965.
- SOUTO, A. A.; CARNEIRO, M. C.; SEFERIN, M.; SENNA, M. J. H.; CONZ, A.; GOBBI, K. Determination of trans-Resveratrol Concentrations in Brazilian Red Wines by HPLC. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 14, p. 441-445, 2001.
- STERVBO, U.; VANG, O.; BONNESEN, C. A review of the content of the putative chemopreventive phytoalexin resveratrol in red wine. **Food Chemistry**, v. 101, p. 449-457, 2007.
- STOCKHAM, K.; SHEARD, A.; PAIMIN, R.; BUDDHADASA, S.; DUONG, S.; ORBELL, J. D.; MURDOCH, T. Comparative studies on the antioxidant properties and polyphenolic content of wine from different growing regions and vintages, a pilot study to investigate chemical markers for climate change. **Food Chemistry**, v. 140, p. 500-506, 2013.
- TONIETTO, J.; CARBONNEAU, A. A multicriteria climatic classification system for grape-growing regions worldwide. **Agricultural and Forest Meteorology**, v.124, p.81-97, 2004.
- TONIETTO, J.; MANDELLI, F. Uvas Viníferas para o processamento em regiões de clima temperado. **Embrapa Uva e Vinho**, n. 4, p. 1678-8761, 2003.
- VALENTÃO, P.; SEABRA, R. M.; LOPES, G.; SILVA, L. R.; MARTINS, V.; TRUJILLO, M. E.; VELÁZQUEZ, E.; ANDRADE, P. B. Influence of *Dekkera bruxellensis* on the contents of anthocyanins,

organic acids and volatile phenols of Dão red wine. **Food Chemistry**, v. 100, p. 64-70, 2007.

VITRAC, X.; BORNET, A.; VANDERLINDE, R.; VALLS, J.; RICHARD, T.; DELAUNAY, J. C.; MERILLON, J-M.; TEISSEDE, P. L. Determination of stilbenes (*delta*-viniferin, *trans*-astringin, *trans*-piceid, *cis*- and *trans*-resveratrol, *epsilon*-viniferin) in Brazilian wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 5664-5669, 2005.

WINKLER, A. J.; COOK, J. A.; KLIEWER, W. M.; LIDER, L. A. **General viticulture**. Berkeley: University of California, 1974. 710 p.