



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

EDMAR FERNANDO DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DE RESVERATROL, CAPACIDADE
ANTIOXIDANTE E ACIDEZ EM VINHO DA REGIÃO SUL DO
BRASIL**

Londrina
2011

EDMAR FERNANDO DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DE RESVERATROL, CAPACIDADE
ANTIOXIDANTE E ACIDEZ EM VINHO DA REGIÃO SUL DO
BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Suzana Lucy Nixdorf

Londrina
2011

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

O48a	<p>Oliveira, Edmar Fernando de. Avaliação de resveratrol, capacidade antioxidante e acidez em vinho da região sul do Brasil / Edmar Fernando de Oliveira. – Londrina, 2011. 91 f. : il.</p> <p>Orientador: Suzana Lucy Nixdorf. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação Química, 2011. Inclui bibliografia.</p> <p>1. Química analítica – Teses. 2. Vinho e vinificação – Química – Teses. 3. Antioxidantes – Teses. 4. Resveratrol (Antioxidantes) – Teses. I. Nixdorf, Suzana Lucy. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU 543</p>
------	--

EDMAR FERNANDO DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DE RESVERATROL, CAPACIDADE ANTIOXIDANTE E
ACIDEZ EM VINHO DA REGIÃO SUL DO BRASIL**

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Suzana Lucy Nixdorf
UEL – Londrina – PR

Profa. Dra. Elisa Yoko Hirooka
UEL – Londrina – PR

Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe
UEL – Londrina – PR

Londrina, 02 de agosto de 2011

DEDICO

Dedico esse trabalho aos meus pais, Gentil e Maria pelo amor incondicional, carinho, apoio e incentivo em todas as etapas da minha formação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por iluminar meu caminho e segurar minhas mãos nas horas de dificuldade.

A Profa. Dra. Suzana Lucy Nixdorf pela competência na orientação, horas de dedicação, paciência e principalmente pela amizade, o que contribuiu para a realização e finalização de todo o trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

À todos os extensionistas da EMATER pelo auxílio na coleta das amostras, em especial aos agrônomos Sr. Odilson Peliser de Cascavel e Sr. Élcio Felix Ramapazzo de Londrina, sem os quais não poderíamos ter realizado este trabalho, e aos produtores do Paraná, por confiarem na pesquisa e cederem os vinhos Bordô.

Aos Professores Dr. Décio Sabbatini Barbosa e Dr. Sérgio Ruffo Roberto pelas sugestões que muito contribuíram para finalização desta dissertação.

A Professora Dra Maria Josefa Santos Yabe pela grande ajuda com a análise multivariada dos dados, que permitiu a conclusão desta dissertação.

Ao Jayme de Toledo Piza e Almeida Filho pela valiosa ajuda com todas as análises químicas.

Aos estagiários do laboratório DIA da UEL, pela ajuda e amizade.

A minha família, em especial meus pais e minha irmã pelo apoio e confiança depositados em mim.

Aos amigos da Escola Estadual Dr. Leopoldino L. Ferreira, Colégio Estadual de Guaravera e IEEL pela amizade e companheirismo em todos os momentos.

As amigas Andréia, Mariete e Josy por quem tenho uma estima muito grande e por serem pessoas tão queridas e especiais, seria impossível ter feito alguma coisa sem elas.

Em especial a mãe de coração e amiga de todas as horas desde a graduação, Elaine, pela qual tenho um imenso respeito, gratidão e amizade.

A todos os amigos do mestrado, em especial, Adriana, Sabrina, Renata, Raquel, Ana Lúcia e Thiago, pelo apoio e amizade que nunca há de se perder com o tempo.

Aos Professores do Programa de Mestrado em Química, pelo aprendizado, companheirismo e momentos de descontração.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram e contribuíram para realização deste trabalho.

Com a abolição das distâncias, os homens passaram a se reconhecer uns aos outros como irmãos... No plano moral nossa sociedade avança tateando. Suas prioridades parecem ser mal-orientadas. Os problemas de espaço a preocupam mais que a procura ética... A matéria a interessa mais que o coração do homem. Este, por sua vez, passeia sobre a Lua, mas não se aproxima de seus semelhantes. Explora as profundezas do oceano e os limites do Universo, porém o seu vizinho mais próximo é para ele um desconhecido.

Elie Wiesel

OLIVEIRA, E. F. **Avaliação de resveratrol, capacidade antioxidante e acidez em vinho da região sul do Brasil**. 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina. Londrina.

RESUMO

Nas últimas décadas, o plantio de uva e a elaboração de vinho tinto tem crescido cada vez mais no âmbito nacional, principalmente na região Sul do Brasil, onde se concentram os maiores produtores, sendo o estado do Rio Grande do Sul responsável por 90% da produção. O vinho pode ser definido como sendo a bebida obtida da fermentação alcoólica do mosto de uva sã, fresca e madura. O consumo do vinho tinto é atrelado ao seu potencial nutracêutico devido à presença de compostos como resveratrol e capacidade antioxidante. Este auxilia na melhoria da qualidade de vida do ser humano, permitindo tornar seu uso mais efetivo, tanto na prevenção como no tratamento de doenças, como a aterosclerose e o câncer. O objetivo deste trabalho foi caracterizar vinho tinto da região sul do Brasil (Paraná e Rio Grande do Sul), principalmente de variedades comuns 'Isabel' e 'Bordô', avaliando os teores de resveratrol (trans-resveratrol e cis-resveratrol) por método empregando HPLC-PDA, determinando a capacidade antioxidante baseado em DPPH e o pH e acidez titulável empregando potenciométrica. Das amostras que apresentaram quantificação, o trans-resveratrol variou de 0,93 a 16,4 mg L⁻¹, e cis-resveratrol variou de 3,95 a 14,50 mg L⁻¹. A capacidade antioxidante para as amostras analisadas apresentaram resultados semelhante entre si, entretanto, foram menores que as descritas para os vinhos europeus. No que diz respeito à acidez titulável a variação foi de 0,83 a 1,57 meq mL⁻¹ e o pH apresentou um valor médio de 3,22, compatível com a literatura e legislação. Para análise multivariada, componentes principais e análise hierárquica, foi utilizado o *software* estatístico SPSS para encontrar possíveis correlações entre as variáveis e as amostras.

Palavras-Chave: Vinho. Uva. Resveratrol. Capacidade Antioxidante. HPLC-PDA. DPPH. Acidez Titulável. pH. 'Isabel'. 'Bordô'.

OLIVEIRA, E.F. **Evaluation of resveratrol, antioxidant capacity and acidity in wine from southern Brazil**. 2011. 91 p. Dissertation (Chemistry Master Degree) - State University of Londrina. Londrina.

ABSTRACT

In recent decades, the cultivation of grapes and the production of red wines have grown increasingly in internal market, especially in southern Brazil where the largest producers are concentrated, especially in the state of Rio Grande do Sul that accounts with 90% of production and manufacturing. The wine can be defined as a beverage obtained by alcoholic fermentation of grape healthy, fresh and ripe. The consumption of red wine is correlated to its potential due to the presence of nutraceutical compounds such as resveratrol and its antioxidant capacity, which improves the quality of human life. Their use is effective in both, prevention and treatment of diseases, such as atherosclerosis and cancer. The objective of this study was to characterize red wines of southern Brazil (Parana and Rio Grande do Sul), especially common varieties like 'Isabel' and 'Bordô', evaluating content of resveratrol (trans-resveratrol and cis-resveratrol) by HPLC-PDA, determining the antioxidant capacity by DPPH and pH and acidity using potentiometric methods. Quantification of the samples showed that content of trans-resveratrol ranged from 0.93 to 16.4 mg L⁻¹, and of cis-resveratrol ranged from 3.95 to 14.50 mg L⁻¹. The levels of antioxidant capacity remained similar for the samples, but smaller than European wines. With regard to acidity it ranged from 0.83 to 1.57 meq mL⁻¹, and the pH average was 3.22, consistent with the literature and legislation. For multivariate analysis, principal components and hierarchical analysis, the statistical software SPSS was used to established variables and samples correlations.

Keywords: Wine. Grapes. Resveratrol. Antioxidant activity. HPLC-PDA. DPPH. Acidity. pH. 'Isabel'. 'Bordô'.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma de elaboração do vinho tinto.....	24
Figura 2 – Cultivar Isabel.....	27
Figura 3 – Cultivar Bordô.....	28
Figura 4 – Cultivar BRS Carmen	29
Figura 5 – Cultivar Isabel Precoce.....	31
Figura 6 – Cultivar BRS Rúbea	32
Figura 7 – Cultivar Cabernet Sauvignon.....	33
Figura 8 – Cultivar Syrah	34
Figura 9 – Cultivar Tannat	35
Figura 10 – Cultivar Merlot.....	36
Figura 11 – Principais compostos polifenólicos encontrados no vinho tinto	38
Figura 12 – Molécula do resveratrol em 3D	39
Figura 13 – Isômeros do resveratrol (A) trans-resveratrol (B) cis-resveratrol	39
Figura 14 – Reação de Isomerização	40
Figura 15 – Rota de síntese do resveratrol via ácido chiquímico.....	41
Figura 16 – Ácidos orgânicos encontrados no vinho tinto.....	49
Figura 17 – Estabilização do radical livre DPPH.....	51
Figura 18 – Esquema da decomposição da matriz X no produto de duas matrizes	55
Figura 19 – Cromatograma do padrão de trans e cis-resveratrol com seus respectivos espectros UV-VIS	64
Figura 20 – Concentração média do trans-resveratrol (A) e do cis-resveratrol (B) das 41 amostras analisadas em duplicata, oriundas do Rio Grande do Sul e Paraná (sul e norte)	65
Figura 21 – Concentração média do trans-resveratrol das 24 amostras analisadas em duplicata, oriundas do Paraná (oeste e sudoeste) da variedade Bordô.....	65
Figura 22 – Concentração média da capacidade antioxidante das amostras realizadas em duplicata oriundas do Rio Grande do Sul e Paraná (sul e norte) (A) e provenientes do Paraná (oeste e sudoeste) (B)	68

Figura 23 – Valores de pH das amostras oriundas do Paraná (oeste e sudoeste)	71
Figura 24 – Valores médios da acidez titulável das amostras analisadas em duplicata oriundas do Paraná (oeste e sudoeste).....	71
Figura 25 – Correlação entre a CP1 no eixo horizontal (trans-resveratrol e cis- resveratrol) e CP2 eixo vertical (capacidade antioxidante) para as 41 amostras de vinhos tinto da Região Sul (RS- vale dos vinhedos e PR - sul e norte).....	72
Figura 26 – Similaridade entre as variáveis: Cis-Resveratrol, Trans-Resveratrol e Capacidade Antioxidante para as 41 amostras de vinhos tinto da Região Sul (RS- vale dos vinhedos e PR - sul e norte)	73
Figura 27 – Similaridade entre as amostras para as 41 amostras de vinhos tinto da Região Sul (RS- vale dos vinhedos e PR - sul e norte).....	74
Figura 28 – Correlação entre a CP1 no eixo horizontal (pH, capacidade tioxidante e acidez) e CP2 eixo vertical (trans-resveratrol) para as 24 amostras de vinho Bordô do oeste e sudeste do Paraná.....	75
Figura 29 – Similaridade entre as variáveis: Capacidade Antioxidante, pH, Trans-Resveratrol e Acidez para as 24 amostras de vinho Bordô do oeste e sudoeste do Paraná.....	76
Figura 30 – Similaridade entre as amostras para as 24 amostras de vinho Bordo do oeste e sudoeste do Paraná.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidades recomendadas de metabissulfito de potássio (g 100 L ⁻¹) na vinificação em vinhos tintos e vinhos brancos.....	22
Tabela 2 – Teores de trans-resveratrol e cis-resveratrol médios para as 41 amostras de vinhos tinto analisadas da região sul (RS-Vale dos Vinhedos e PR-sul e norte) realizadas em duplicata	63
Tabela 3 – Média dos valores de trans-resveratrol e cis-resveratrol determinados nas 24 amostras de vinho tinto da variedade Bordô coletadas em 2010 no oeste e sudoeste do Estado do Paraná, realizadas em duplicata	64
Tabela 4 – Capacidade antioxidante média para as 41 amostras de vinhos tinto analisadas da Região Sul (RS-vale dos vinhedos e PR-sul e norte) realizadas em duplicata.....	67
Tabela 5 – Média dos valores de capacidade antioxidante determinados nas 24 amostras de vinhos tinto da variedade Bordô coletadas em 2010 no oeste e sudoeste do Estado do Paraná, realizadas em duplicata	68
Tabela 6 – Média dos valores de pH e Acidez Titulável determinadas determinadas nas 24 amostras de vinho tinto da variedade Bordô coletadas em 2010 no oeste e sudoeste do Estado do Paraná, realizadas em duplicata	70

LISTA DE ABREVIATURAS

ACP	Análise de Componentes Principais
AH – S	Análise Hierárquica - Similaridade
AVC	Acidente Vascular Cerebral
CoA	Coenzima A
CP	Componentes Principais
CVS	Células Vermelhas do Sangue
DAC	Doença Arterial Coronariana
DPPH	Radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazila
E	Matriz dos Resíduos
HDL	Lipoproteína de Densidade Alta
HIV – VIU	Vírus da Imunodeficiência Humana
HPLC – CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LC-MS	Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massas
LDL	Lipoproteína de Densidade Baixa
meq	Miliequivalentes
n	Objetos
OIV	Organização Internacional do Vinho
p	Variáveis
P	Matriz dos <i>loadings</i>
PDA	Detector com Arranjo de Fotodiodos
ROS	Espécies Reativas de Oxigênio
RNA_m	Ácido Ribonucléico Mensageiro
T	Matriz dos escores
t	Transposta da matriz
TROLOX	Ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromana-2-carboxílico
UV-VIS	Ultravioleta – Visível
X	Matriz
μ – LC	Micro-Cromatografia Líquida

LISTA DE TERMOS UTILIZADOS EM ENOLOGIA

ATESTO – Operação de preenchimento dos barris de vinho após a evaporação de parte do conteúdo. Serve para reduzir o efeito da oxidação do vinho, mantendo o recipiente cheio.

CHAPTALIZAÇÃO – Processo de acrescentar açúcar de cana ou de beterraba ao mosto do vinho, antes ou durante a fermentação, para aumentar a quantidade total de açúcar e assim elevar o potencial de álcool. A chaptalização é prática legal e amplamente utilizada em muitas regiões vinícolas, porém segue legislação.

DESCUBA – Operação na qual se separa o mosto em fermentação das substâncias sólidas mais grosseiras em suspensão. O conjunto destas substâncias denomina-se bagaço, e é composto em sua maior parte pelas películas de baga. O momento de descuba é fixado pela queda da temperatura de fermentação, pela paralização no desprendimento de gás carbônico, pela diminuição de densidade do mosto ou intensidade da cor.

DESENGACE – Consiste na separação das uvas do cacho, permitindo o esmagamento destas sem o engaço. O processo de desengace é igual tanto para uvas brancas como tintas. Esta operação deve ser sempre anterior ao esmagamento.

GRAU BABO – representa a quantidade de açúcar, em peso, existente em 100 g de mosto.

GRAU BRIX – unidade utilizada para expressar a quantidade de sólidos solúveis totais presentes no mosto (% volume de mosto⁻¹), 90% dos quais são açúcares. É medida pelo refratômetro.

GRAU GLUCOMÉTRICO – é o teor de açúcar total do mosto, medido em graus babo ou grau brix.

TRASFEGA – Trata-se da transferência do mosto fermentado ou vinho de um recipiente para outro, separando o sedimento ou borra decantada. Esta etapa facilita a clarificação do vinho e previne a aquisição de odores estranhos, provocado pela presença de células velhas das leveduras.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	HISTÓRIA DO VINHO	19
2.2	TENDÊNCIAS DE CONSUMO	20
2.3	PROCESSAMENTO DO VINHO	21
2.4	PRINCIPAIS VARIEDADES UTILIZADAS NA ELABORAÇÃO DOS VINHOS	
	TINTOS BRASILEIROS	25
2.4.1	Vinhos de Mesa ou Coloniais Fabricados a partir de Variedades	
	Rústicas ou Não Viníferas	26
2.4.1.1	‘Isabel’	26
2.4.1.2	‘Bordô’	27
2.4.1.3	‘BRS carmen’	28
2.4.1.4	‘Isabel precoce’	30
2.4.1.5	‘BRS rúbea’	31
2.4.2	Vinhos Finos Elaborados a partir de Variedades Viníferas	32
2.4.2.1	‘Cabernet sauvignon’	33
2.4.2.2	‘Syrah’	33
2.4.2.3	‘Tannat’	34
2.4.2.4	‘Merlot’	35
2.5	PRINCIPAIS COMPONENTES FUNCIONAIS DA UVA E DO VINHO	36
2.5.1	Características das Estruturas Polifenólicas	37
2.5.1.1	Compostos não flavonóides	37
2.5.1.2	Compostos flavonóides	38
2.5.1.2.1	<i>Resveratrol</i>	39
2.6	VINHO VERSUS QUALIDADE DE VIDA	42
2.6.1	Atividade Anticarcinogênica	42
2.6.2	Atividade Antioxidante versus Doenças Vasculares	43
2.6.2.1	Atividades atribuídas ao resveratrol	45
2.7	ACIDEZ NOS VINHOS TINTOS	48
2.8	PH	49
2.9	TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS EM ANÁLISES DE VINHOS	49

2.10	MÉTODO DE DPPH PARA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE.....	50
2.11	ANÁLISE ESTATÍSTICA	52
2.11.1	Análise Exploratória de Dados	52
2.11.2	Pré – Processamento das Amostras	53
2.11.3	Análise dos Componentes Principais (ACP)	54
2.11.4	Análise Hierárquica (AH).....	55
3	OBJETIVOS	57
3.1	OBJETIVO GERAL.....	57
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	57
4	MATERIAIS E MÉTODOS	58
4.1	AMOSTRAS DE VINHO	58
4.2	REAGENTES	58
4.3	METODOLOGIAS ANALÍTICAS.....	59
4.3.1	Análise de Resveratrol por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Arranjo de Diodo (HPLC-PDA)	59
4.3.2	Análise e quantificação de TROLOX por Seqüestro de Radicais Livres para Determinação da Capacidade Antioxidante.....	59
4.3.3	Padronização do Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,1mol L ⁻¹	60
4.3.4	Determinação da Acidez Titulável por Volumetria Potenciométrica e pH.....	60
4.3.5	Análise Estatística.....	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	RESVERATROL (TRANS – RESVERATROL E CIS – RESVERATROL)	63
5.2	CAPACIDADE ANTIOXIDANTE	67
5.3	PH E ACIDEZ TITULÁVEL	70
5.4	ANÁLISE MULTIVARIADA E CORRELAÇÕES ESTATÍSTICAS	72
6	CONCLUSÃO	78
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1 INTRODUÇÃO

O vinho sempre esteve vinculado à história do homem, seja por ser uma bebida com sabor e personalidade próprios, ou pelos benefícios que traz à saúde. Registros históricos mostram seu uso medicinal pelos egípcios, gregos e romanos, há mais de 2000 anos (ACADEMIA DO VINHO, 2010). Com certa ênfase, a imprensa e a comunidade científica têm retomado o debate sobre a relação do vinho com a qualidade de vida, principalmente, nestes últimos anos, em que as atenções se voltam aos complexos vitamínicos, florais, exercícios e a totalidade de receituários que indiquem chances de longevidade e energia (AFONSO, 2010).

Na busca da melhoria na qualidade de vida, se preconizam dietas ricas em vegetais e frutas, que estão ligadas com as baixas taxas de câncer e doenças coronarianas (CERDA, 2005; SPANGER, 2008). Fenóis, flavonóides, isoflavonas, terpenos, entre outros, são descritos por terem propriedades antioxidantes e anticarcinogênicas em um amplo espectro de atividades bloqueadoras tumorais. A quimioproteção está focada na atividade biológica dos compostos encontrados nas folhas verdes de vegetais, soja, frutas cítricas, chá verde e no vinho tinto. Estes fitocompostos ou substâncias nutracêuticas, são a grande promessa para a criação de uma dieta para prevenção de doenças crônicas (SANTANA, 2008). Isto fez com que houvesse um interesse crescente, relacionando-se o consumo do vinho com prováveis benefícios proporcionados ao homem (PENNA, 2004).

Uma pesquisa da Organização Mundial de Saúde aponta a cidade gaúcha de Veranópolis, distante 160 km de Porto Alegre - RS, como o 1º lugar em longevidade no Brasil e o 3º no mundo. A expectativa de vida é de 77,7 anos, enquanto que no resto do Brasil é de apenas 67,6. A média da população da cidade que já passou dos 80 anos de vida está entre 17 e 20%, enquanto no Brasil inteiro, o número de pessoas que chegam a esta idade corresponde a apenas 2% da população. No município, também, os registros de mortes por doenças cardíacas são os menores do País. O segredo para isto, pois apesar da grande maioria dos moradores da cidade ser de descendentes de imigrantes italianos e, portanto, adeptos de uma dieta rica em calorias, é o hábito de consumir vinho, diariamente. Uma equipe de pesquisadores do Instituto de Geriatria e Gerontologia e da Faculdade de Química da PUC do Rio Grande do Sul está investigando, desde

1994, o fenômeno da longevidade em Veranópolis (SOUTO, 1999, 2001). Eles concluíram que, neste município, está ocorrendo o mesmo que em alguns países europeus, como a França, onde a população está usufruindo de benefícios que estão diretamente relacionados ao consumo de substâncias protetoras encontradas no vinho (PENNA, 2004).

Estudos desenvolvidos, no mundo inteiro, comprovam que o vinho, quando ingerido em quantidades moderadas (2 taças ao dia), contribui para a saúde do organismo humano, aumentando a qualidade e o tempo de vida. Os compostos aos quais foram atribuídas as possíveis ações terapêuticas do vinho são conhecidos como compostos fenólicos, que apresentam atividade antioxidante, antiviral, inibidora enzimática, antitumoral e anti-HIV (SPANGER, 2008). A capacidade antioxidante atua de forma a combater o estresse oxidativo, interceptando os radicais livres gerados pelo metabolismo celular ou por fontes exógenas, evitando ou reparando as lesões (BIACHI, 1999).

Dentre os muitos antioxidantes do vinho, o mais estudado é o resveratrol, que é considerado por estudos científicos, como o principal fator de proteção para o tratamento de problemas de pele supurativos, gonorréia, pé-de-atleta, hiperlipidemia, aterosclerose, doenças alérgicas e inflamatórias (AGGARWAL, 2006). Aparece em maior quantidade em vinhos tintos, em relação aos brancos e rosados, por ser encontrado na casca da uva. As concentrações de resveratrol nos diferentes tipos de vinhos variam em função de infecção fúngica, do cultivar de uva, da origem geográfica, do tipo de vinho e das práticas enológicas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENOLOGIA, 2010). As concentrações de resveratrol médias foram superiores para vinhos brasileiros em relação aos oriundos de outros países, no estudo de Souto et al (2001), atribuídas a proliferação dos fungos, devido a alta umidade. Para causar repulsa aos predadores (fungos) ocorre um aumento de compostos com características desagradáveis de sabor, ácido e adstringente. Embora esta proteção natural das plantas seja desejável nutricionalmente, gera um outro tipo de problemática à indústria alimentícia, que precisa deixá-los palatáveis. Portanto, sem dúvida alguma, a modificação genética dos alimentos representa uma nova fronteira e um dos maiores desafios. Tecnólogos de alimentos, nutricionista e químicos, têm como missão, além de prover alimentos funcionais, com propriedades nutraceuticas e quimio-preventivas acentuadas, ainda garantir sua qualidade quanto ao sabor e aroma, e preocupar-se com a prevenção das doenças em nível

molecular. Neste sentido, pesquisas que possibilitem conhecer e se aprofundar na composição química de alimentos, cujos estudos clínicos já apresentam atividades preventivas e curativas comprovadas, se fazem essencialmente necessárias (LEIGHTON, 2000).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRIA DO VINHO

A história do vinho está intimamente ligada à história do homem. Há indícios de que a bebida tenha mais de 7.000 anos, com origem provável no Oriente Médio, entre os mares Negro e Cáspio, ao sul do Cáucaso. Não se pode apontar precisamente a época em que o vinho foi feito pela primeira vez, do mesmo modo que não sabemos quem foi o inventor da roda. Uma pedra que rola é um tipo de roda; um cacho de uvas caído, potencialmente, torna-se, um tipo de vinho. O vinho não teve que esperar para ser inventado: ele estava lá, onde quer que uvas fossem colhidas e armazenadas em um recipiente que pudesse reter seu suco (JOHNSON, 2009).

Na Europa a difusão do vinho deu-se pelos impérios egípcio, grego e romano. O vinho está relacionado à mitologia grega. Um dos vários significados do Festival de Dionísio em Atenas era a comemoração do grande dilúvio com que Zeus (Júpiter) castigou o pecado da raça humana primitiva. Apenas um casal sobreviveu. Seus filhos eram Orestheus, que teria plantado a primeira videira; Amphictyon, de quem Dionísio era amigo e ensinou sobre vinho; e Helena, a primogênita, de cujo nome veio o nome da raça grega. Um fato muito interessante e que mostra o cuidado que os egípcios dedicavam ao vinho é a descoberta feita em 1922 na tumba do jovem faraó Tutankamon (1371-1352 a.C.). Foram encontradas 36 ânforas de vinho algumas das quais continham inscrições da região, safra, nome do comerciante e até a inscrição "muito boa qualidade"! (JOHNSON, 2009).

No Brasil, as primeiras videiras foram trazidas pela expedição colonizadora de Martim Afonso de Souza, em 1532. Brás Cubas, fundador da cidade de Santos, é reconhecidamente, o primeiro a cultivar a vinha em nossas terras. Em meados do século XVII aparece o primeiro registro histórico de cultivo da vinha no Rio Grande do Sul, associados à fundação das primeiras missões jesuíticas no sul do país, por missionários vindos da Argentina. Embora houvesse necessidade da produção de vinho para utilização na missa, a dificuldade de adaptação de variedades viníferas em nossas terras impediu a disseminação da vitivinicultura no Brasil. Essa situação principiou a se alterar no século XVIII quando da fundação de Porto Alegre por açorianos (AFONSO, 2005). Em 1813, D. João VI reconhece

oficialmente a primazia de Manoel de Macedo da Silveira no plantio de videiras e produção de vinho no Rio Grande. Em 1830, a introdução da variedade americana Isabel em Jundiaí, São Paulo, por John Rudge foi sucedida de grande sucesso (JOHNSON, 2009). Sua resistência e rusticidade fizeram que ela se implantasse preferencialmente na região em detrimento das cepas viníferas, mais frágeis. A uva Isabel foi disseminando nas áreas de colonização alemã como São Leopoldo. As guerras de unificação da Itália provocaram a vinda maciça de imigrantes vênnetos para a Serra Gaúcha (JOHNSON, 2009). Novamente as cultivares viníferas, por eles trazidas, não se desenvolveram e os colonos foram se habituando ao sabor estranho do vinho foxado produzido pelas uvas Isabel que gradativamente tornou-se o padrão da região, onde ainda é muito apreciado (JOHNSON, 2009).

A partir do século XX a elaboração dos vinhos tomou novos rumos com o desenvolvimento tecnológico na viticultura e da enologia, propiciando conquistas tais como o cruzamento genético de diferentes cultivares de uvas e o desenvolvimento de cepas de leveduras selecionadas geneticamente, a colheita mecanizada, a fermentação "a frio" na elaboração dos vinhos brancos, etc. Ainda que pese o romantismo de muitos que consideram os vinhos dos séculos passados como mais artesanais, os vinhos deste século têm, certamente, um nível de qualidade bem melhor do que os de épocas passadas (JOHNSON, 2009).

2.2 TENDÊNCIAS DE CONSUMO

Os vinhos de mesa representam o maior volume de vinhos nacionais comercializados no país. São produzidos nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo e Minas Gerais. O maior volume é produzido no Rio Grande do Sul (mais de 90%). Deste volume, cerca de 35% é vendido a granel para o Estado de São Paulo, onde o produto é engarrafado e vendido com marcas próprias, o que dificulta o controle de qualidade. Cabe destacar, no entanto, que está havendo uma melhoria da qualidade destes vinhos, pelo menos em termos de apresentação, ao julgar pelo aumento significativo do produto vendido em garrafas, passando de 13,5 milhões de litros em 1990 para 245,32 milhões em 2009 (IBRAVIN, 2010). Este tipo de vinho é demandado por consumidores de uma faixa de renda mais baixa, pois são produtos mais competitivos em termos de preços. Outra característica, é que eles não apresentam concorrentes internacionais, por

serem produzidos a partir de uvas americanas e híbridas e, portanto apresentam sabor característico deste grupo de cultivares, diferente daquelas produzidas nos países tradicionalmente vitícolas, feitas a partir de *vitis* viníferas (MELLO, 2001; IBRAVIN, 2010).

A comercialização de vinhos, espumantes e sucos de uva elaborados no Rio Grande do Sul já ultrapassou os volumes alcançados em todo ano de 2008. Segundo levantamento do Instituto Brasileiro do Vinho (IBRAVIN) foram vendidos 219,8 milhões de litros de vinhos finos e de mesa nos 11 meses de 2009, enquanto nos 12 meses de 2008 foram 214,5 milhões de litros. Espumantes superaram os 9,46 milhões de litros vendidos em 2008, atingindo a comercialização de 9,59 milhões de litros nos 11 meses de 2009. Na comparação com o mesmo espaço de tempo de 2008, que teve a distribuição de 8,08 milhões de litros, o incremento é de 18,75% de janeiro a novembro do ano de 2009 (IBRAVIN, 2010).

O suco de uva natural (com 100% da fruta) também já passou o volume colocado no mercado em 2008, que ficou em 18,3 milhões de litros. Foram comercializados 23,6 milhões de litros de janeiro a novembro de 2009, um acréscimo de 41,11% aos 17,7 milhões de igual período de 2008. (IBRAVIN, 2010).

2.3 PROCESSAMENTO DO VINHO

O vinho é obtido através da fermentação alcoólica de uvas maduras. As leveduras que são adicionadas durante o processo, ou as já existentes nas bagas são responsáveis pela transformação do açúcar contido no mosto em álcool, com liberação de monóxido de carbono e calor, segundo etapas do processo descritas por Ought (1992).

O primeiro passo na elaboração do vinho é a seleção das uvas. Em seguida, são encaminhadas para o processo de desengace, que consiste na retirada dos engaços dos grãos, a fim de evitar que eles estejam presentes no momento da fermentação. Sua presença juntamente com as das sementes provoca a liberação de substâncias adstringentes como o tanino, que resulta em sabor amargo e indesejável ao vinho. O passo seguinte é a adição de metabissulfito de potássio. Este composto é o conservante mais utilizado na fabricação de vinhos e sua presença evita tanto a oxidação como a ação de micro-organismos indesejáveis. A

quantidade a ser utilizada depende da qualidade das uvas utilizadas (OUGHT, 1992), Tabela 1.

Tabela 1 – Quantidades recomendadas de metabissulfito de potássio (g 100 L⁻¹) na vinificação de vinhos tintos e vinhos brancos.

<i>Etapas</i>	Vinificação	
	Em branco	Em tinto
Após esmagamento da uva	10	8
Fim da fermentação	10	8
Antes do engarrafamento	Conforme Análise	Conforme Análise

O metabissulfito de potássio é um sal de coloração branca, solúvel em água e que libera o gás sulfúrico ou dióxido de enxofre (SO₂). A utilização do gás sulfúrico é de fundamental importância na elaboração dos vinhos. Sua utilização é legal e, em doses adequadas não causa danos à saúde humana. As principais propriedades do gás sulfúrico são: ação seletiva sobre as leveduras; ação antioxidante; ação antioxidásica; ação reguladora de temperatura; ação clarificante e conservante (VINHO ARTESANAL, 2011).

Outra prática que pode ser realizada chama-se chaptalização e pode ser definida como a correção do mosto com açúcar de cana, que é utilizado pelos micro-organismos fermentativos para a produção de álcool. Esta prática permite elevar o grau alcoólico do vinho (BLASI, 2004). A legislação brasileira de produção, elaboração e comercialização de vinhos, (Lei nº 7.678, de 08 nov. 1988, alterada pela Lei nº 10.970, de 12 nov. 2004), determina que os vinhos de mesa devem ter entre 10 e 13°GL de álcool (°Gay Lussac (°GL= %V): quantidade em mililitros de álcool absoluto contida em 100 mililitros de mistura hidro-alcoólica). Para a obtenção de 1°GL de álcool na fermentação, são necessários cerca de 18 g L⁻¹ de açúcar na uva. Desse modo, para que o vinho contenha pelo menos 10°GL, o mesmo deverá ser elaborado com uvas contendo 18% (180 g L⁻¹) de açúcar. Entretanto, o ideal para a sua conservação e qualidade é que contenha entre 11,5°GL e 12,5°GL. O limite legal de adição de açúcar é no máximo 3°GL, ou seja, 54 g L⁻¹ de mosto (EMBRAPA/CNPUV, 2003).

Blasi, 2004 descreve as etapas do processamento do vinho. Segundo o autor a fermentação ocorre em cubas de fermentação, que podem ser de

inox (mais utilizadas), concreto revestido com resina epóxi ou madeira. É neste momento que o mosto recebe as leveduras selecionadas para que a fermentação ocorra de maneira mais adequada.

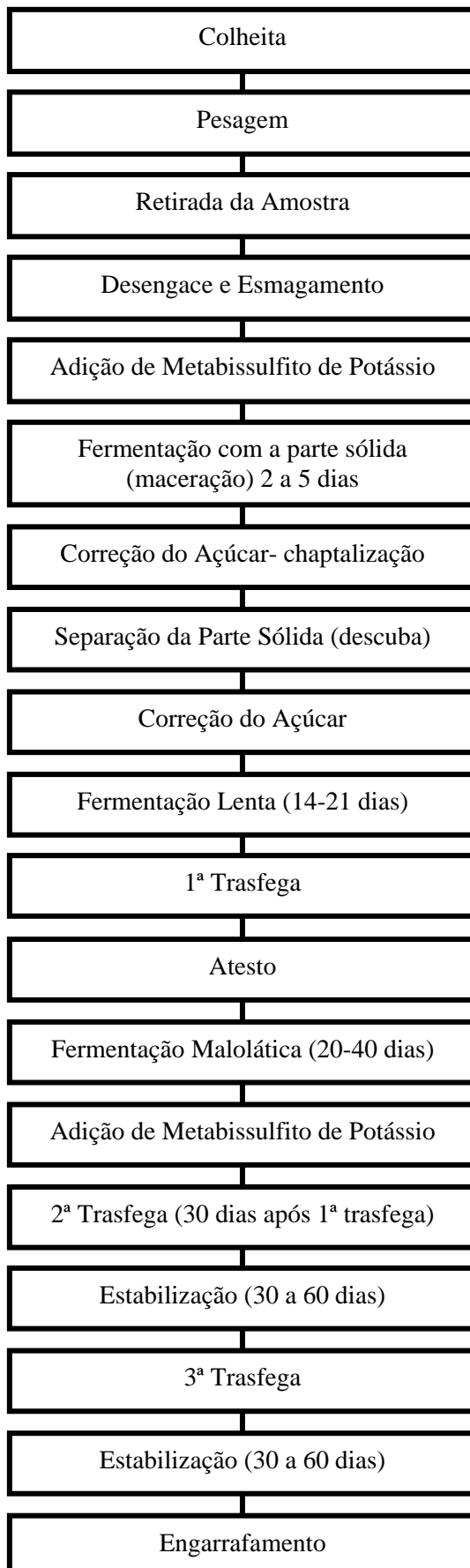
Os vinhos brancos fermentam na ausência das cascas e os tintos fermentam com as cascas, para a melhor extração de cor. Esta prática também permite que o vinho tinto se torne mais rico em polifenóis e outras substâncias presentes na casca. A esses compostos são atribuídas algumas das características benéficas dos vinhos tintos.

A primeira fermentação é dita tumultuosa (fermentação alcoólica). Quando ela cessa, o vinho é transferido para outro recipiente, numa operação chamada trasfega. Ocorrerá, então, uma segunda fermentação, mais lenta, até que todo o açúcar seja transformado em álcool, é também chamada de fermentação malolática (transformação de ácido málico em ácido láctico). Novas trasfegas são realizadas, para que as substâncias precipitadas (borra) sejam separadas do vinho. Neste momento, ocorre uma segunda adição de metabissulfito de potássio (sulfitagem).

Mesmo com a precipitação das partículas sólidas naturalmente, em alguns casos são necessárias operações complementares como filtração e centrifugação. Realizadas estas operações, se o vinho é branco, vai ser engarrafado e se é tinto, deve envelhecer. O envelhecimento é feito para que os tintos diminuam a “agressividade” e normalmente ocorrem em barricas de carvalho ou madeira equivalente (BLASI, 2004).

A Figura 1 mostra o fluxograma de produção do vinho tinto.

Figura 1 – Fluxograma de elaboração do vinho tinto (BLASI, 2004)



2.4 PRINCIPAIS VARIEDADES UTILIZADAS NA ELABORAÇÃO DOS VINHOS TINTOS BRASILEIROS

O vinho é definido pela OIV (Organização Internacional do Vinho) como a bebida resultante da fermentação do mosto de uvas *Vitis viniferas* frescas. Portanto, segundo esta definição, qualquer outra bebida fermentada não obtida dessa forma, como é o caso do "vinho" de pêssego ou de maçã (OIV, 2011), não deveria ser denominado por esta terminologia. Partindo deste princípio, o produto produzido a partir de variedades não viníferas, uvas comuns, rústicas ou híbridas do tipo *Vitis labrusca*, também não deveria ser denominado como vinho. No entanto, no Brasil a diferenciação é feita utilizando o termo vinho fino para os produzidos a partir de *Vitis viniferas* e vinho de mesa ou coloniais para os demais elaborados a partir de variedades não viníferas.

Dentro dessas classificações, as uvas tintas podem ser classificadas em 5 grupos:

Grupo I – Viníferas Nobres: Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc, Merlot, Pinot noir, Gamay Beaujolais, Zinfandel.

Grupo II – Viníferas Superiores: Malbec, Carmenère, Grenache, Petite Syrah, Nebbiolo, Sangiovese, Canaiolo, Lambrusco.

Grupo III – Viníferas Especiais: Sirá (Falsa), Carignane, Cinsaut, Aramon, Grand noir, Tannat, Ruby Cabernet, Barbera, Bonarda, Freisa, Sangiovese, Nebbiolo, B. Piemont, Barbera D'ast e Marzemina;

Grupo IV – Comuns Superiores e V – Comuns: Uvas americanas e híbridas de européias e americanas: Isabel, Herbemont, Ives ou Bordô ou Folha de Figo, Concord, Niágara, Seibel 2, Seibel 1077 ou Couderc, Seibel 5455, Jaquez, Landot, Goethe, Martha.

Os vinhos dos Grupos IV e V são elaborados com uvas que normalmente não atingem o teor glucométrico adequado, necessitando da adição de sacarose ou mosto concentrado para atingir a graduação alcoólica mínima exigida por lei, ou seja 10 GL (VINHO ARTESANAL, 2011).

2.4.1 Vinhos de Mesa ou Coloniais Elaborados a partir de Variedades de Uvas Comuns Não Viníferas

As informações na literatura sobre os vinhos de mesa elaborados com variedades não viníferas são escassas (FERRANTI et al., 2005; NIXDORF e HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2010), devido principalmente ao fato deste tipo de bebida não ser fabricada em outros países, além do Brasil. Na Europa e América a elaboração de vinhos finos se restringem a cultivares viníferas. Os poucos estudos sobre as variedades de uvas comuns ou rústicas empregadas para a produção de suco de uva e vinhos denominados de mesa ou coloniais, estão concentrados na Região sul do Brasil. A maioria foram realizados por pesquisadores da Embrapa Uva e Vinho (CNPUV) de Bento Gonçalves (RS) que descrevem características agronômicas e alguns parâmetros físico-químicos da 'Isabel'; 'Bordô'; 'BRS Carmen'; 'Isabel Precoce'; 'BRS Rúbea'.

2.4.1.1 'Isabel'

A uva 'Isabel' (Figura 2) é uma das principais cultivares de *Vitis labrusca*, espécie originária do Sul dos Estados Unidos e de onde foi difundida para outras regiões. Em 1830, a uva 'Isabel' foi plantada em Jundiaí, São Paulo, por John Rudge, onde se obteve grande sucesso (JOHNSON, 2009). Mundialmente é denominada de Isabela (FERRANTI et al., 2005).

Na década de 1850 despertou interesse dos viticultores europeus devido à resistência ao oídio, doença que naquela época causava enorme prejuízo à viticultura mundial. Foi introduzida no Rio Grande do Sul entre 1839 e 1842 por Thomas Master, através da Ilha dos Marinheiros (CAMARGO, 2001).

Na Serra Gaúcha são cultivados 8.979 ha, que representam aproximadamente 45% de toda a uva produzida nessa região (EMBRAPA/CNPUV, 2010).

Bento Gonçalves é o município que tem a maior área plantada com essa cultivar, seguido por Flores da Cunha, Caxias do Sul, Garibaldi, Farroupilha, Nova Pádua, Antônio Prado e São Marcos (LAPOLLI et al., 1995). A quantidade de uva 'Isabel' vinificada na Serra Gaúcha variou de 185,9 milhões de toneladas na safra de 2005 a 236,7 milhões de toneladas em 2009 (EMBRAPA/CNPUV, 2010).

Os principais destinos da uva 'Isabel' na Serra Gaúcha são a produção de vinho tinto comum e o suco de uva. A grande expansão da cultivar Isabel na Serra Gaúcha deveu-se à sua adaptação na região. A maior longevidade observada nos vinhedos de 'Isabel' é atribuída à tolerância ao *Fusarium oxysporum* f. sp. *herbemontis*, agente causal da fusariose, doença vascular que causa a morte da videira, e à filoxera (GRIGOLETTI, 1993).

A cultivar Isabel tem cacho com peso médio de (156,7 g) e baga esférica grande (3,00 g). O mosto apresenta teor baixo de acidez titulável (57 meq L⁻¹). O vinho se caracteriza por teores de: taninos (0,5 g L⁻¹), antocianinas (192 mg L⁻¹), potássio (916 mg L⁻¹) e soma dos álcoois superiores (250 mg L⁻¹). As características sensoriais do vinho Isabel na Serra Gaúcha evidenciam uma cor vermelho vivo intenso (RIZZON et al., 2000).

Mesmo que esse vinho seja questionado devido ao aroma e gosto foxados que apresenta, deve-se considerar que foi com ele que muitos consumidores adquiriram o hábito do consumo de vinho e que ainda é o mais consumido no país (RIZZON et al., 2000).

Figura 2 – Cultivar Isabel (EMBRAPA/CNPUV, 2010).



2.4.1.2 'Bordô'

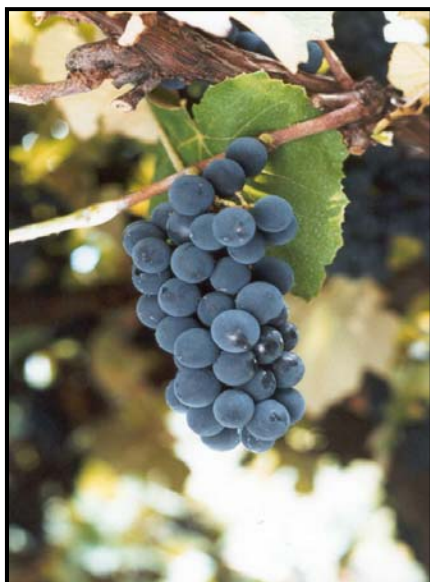
A cultivar Bordô (Figura 3), originária dos EUA, é uma das principais videiras de *Vitis labrusca*. Assim como a 'Isabel', também despertou interesse em função de sua resistência ao oídio (*Uncinula necator*) (GRIGOLETTI e SÔNEGO,

1993). Foi introduzida no Rio Grande do Sul em 1839 com o nome de 'Ives'. Sua expansão deu-se devido à fácil adaptação à variabilidade de condições edafoclimáticas, à boa produtividade e longevidade e relativa rusticidade (ZANUZ, 1991; CAMARGO, 1994). É bastante demandada para elaboração de vinho tinto, suco, vinagre, geléias e, por sua precocidade, é consumida *in natura* (RIZZON et al., 2000).

A quantidade de uva 'Bordô' vinificada na Serra Gaúcha variou de 64,2 milhões de toneladas na safra de 2005 a 97,6 milhões de toneladas em 2009 (EMBRAPA/CNPUV, 2010).

A cultivar 'Bordô' tem cacho com peso médio de (78,6 g) e baga esférica pequena (1,47 g). O mosto apresenta teor de acidez titulável (90,1 meq L⁻¹). O vinho se caracteriza por teores elevados em: taninos (1,9 g L⁻¹), antocianinas (874,4 mg L⁻¹), potássio (956,5 mg L⁻¹) e soma dos álcoois superiores (500 mg L⁻¹). As características sensoriais do vinho 'Bordô' do Rio Grande do Sul evidenciam uma cor violeta, com aroma e sabor frutado e foxado (TECCHIO, 2007).

Figura 3 – Cultivar Bordô (EMBRAPA/CNPUV, 2010).



2.4.1.3 'BRS carmen'

A uva 'BRS Carmen' (Figura 4) é resultante do cruzamento Muscat Belly A x H 65.9.14 (BRS Rúbea). Foram obtidas 47 plantas que, em 1994, foram plantadas na área experimental da Embrapa Uva e Vinho, em Bento Gonçalves, RS. A primeira produção ocorreu em fevereiro de 1999, quando a planta original foi

selecionada, pela boa fertilidade, sabor da uva e coloração violácea do mosto. Identificada como CNPUV 188-2, nos anos subsequentes, de 2000 a 2007, confirmou o potencial observado na primeira colheita e mostrou boa resistência às principais doenças fúngicas. A 'BRS Carmem' também foi avaliada de 1999 a 2002 em Campina Verde, MG; de 2000 a 2003 em Nova Mutum, MT; de 2002 a 2007 em Jales, SP; e de 2003 a 2007 em Cambé, PR. É uma cultivar vigorosa, com exuberante desenvolvimento vegetativo, característica que facilita a formação das plantas no ano do plantio. Apresenta alta fertilidade de gemas, normalmente com dois cachos/ramo, porém, a fertilidade é menor nas gemas basais (CAMARGO, 2008).

A 'BRS Carmen' tem cacho com peso médio de (200 g) e baga esférica grande (6,20 g 100 sementes⁻¹). O mosto apresenta teor de acidez titulável (70 meq L⁻¹), origina vinho de cor violácea intensa e estável com características de aroma e sabor lembrando framboesa similar ao vinho elaborado com a 'Bordô'. Destaca-se também a produção de suco de cor violácea intensa que pode ser consumido puro ou ser utilizado em corte (mistura) com suco de outras cultivares, conferindo cor, aroma e sabor (CAMARGO, 2008).

A 'BRS Carmem' apresenta boa resistência ao míldio (*Plasmopara viticola*), ao oídio (*Uncinula necator*) e à podridão cinzenta do cacho (*Botrytis cinerea*). No período de avaliação foram observados sintomas leves de antracnose (*Elsinoe ampelina*), podridão da uva madura (*Glomerella cingulata*), ferrugem das folhas (*Phakopsora euvitis*) (CAMARGO, 2008).

Figura 4 – Cultivar Carmen (CAMARGO, 2008)



2.4.1.4 'Isabel precoce'

A 'Isabel Precoce' (Figura 5) foi descrita por Camargo (2004) como uma mutação somática espontânea, identificada e propagada em propriedade de Farroupilha, RS, cujo clone foi avaliado e lançado como nova cultivar em 2002 pela Embrapa Uva e Vinho, em Bento Gonçalves, RS, registrado no Banco Ativo de Germoplasma de Uva sob o número 2526.

Apresenta as características gerais da 'Isabel', porém, tem maturação mais precoce, sendo a colheita antecipada em cerca de 35 dias (CAMARGO, 2005). Apresenta redução no ciclo vegetativo entre a floração e a colheita, havendo uma aceleração no desenvolvimento principalmente no sub-período floração, início de maturação.

O cacho da 'Isabel Precoce' é cilindro-cônico, alado, cheio, em média com 110 g. A baga é preta, tendo em média 17,2 cm de diâmetro x 18,7 cm de comprimento. É uma cultivar vigorosa e fértil, com grande capacidade produtiva.

O mosto da 'Isabel Precoce', em média, apresenta 18° a 20° Brix, acidez total de 57 meq L⁻¹ e pH de 3,22, similar a da 'Isabel' em termos de graus Brix, com acidez total de 52 meq L⁻¹ e pH de 3,27. A coloração do mosto desta cultivar é mais intensa do que a coloração do mosto de sua forma original, a 'Isabel'. O comportamento em relação às doenças fúngicas é idêntico ao da cultivar Isabel, apresentando relativa susceptibilidade ao míldio da videira (*Plasmopara viticola*), á requeima (*Alternaria sp*) e à ferrugem (*Phakopsora euvitis*). Comporta-se bem em relação à antracnose (*Elsinoe ampelina*) e ao oídio (*Uncinula necator*).

Os vinhos produzidos pelas uvas 'Isabel' e 'Isabel Precoce' são do tipo tinto com coloração mais clara tendendo ao rosé, possibilitando o corte com o da 'Bordô' que possui coloração intensa (CAMARGO, 2004).

Figura 5 – Cultivar Isabel Precoce (CAMARGO, 2004).



2.4.1.5 'BRS rúbea'

A 'BRS Rúbea' (Figura 6) é uma cultivar de *Vitis labrusca* oriunda do cruzamento Niágara Rosada X Bordô, realizado em 1965, pelo pesquisador Moacyr Falcão Dias na Embrapa, Estação Experimental de Caxias do Sul, segundo CAMARGO (1999).

A cultivar permaneceu em campo de híbridos até 1980 quando foi selecionada e multiplicada para avaliação na Estação Experimental de Caxias do Sul/ Campo Experimental de Fazenda Souza, e na Embrapa Uva e Vinho, em Bento Gonçalves (RS). Testes experimentais de qualidade do suco foram realizados entre 1987 e 1990, em cooperação com as Indústrias Alimentícias Maguari S.A. Em 1992 foi propagada para realização de teste de validação agrônômica e industrial realizados na sede da Embrapa Uva e Vinho, onde foi elaborado suco em maior volume. Em 1995 com o apoio da cooperativa São João LTDA., foram instalados parreirais para validação em propriedades de viticultores.

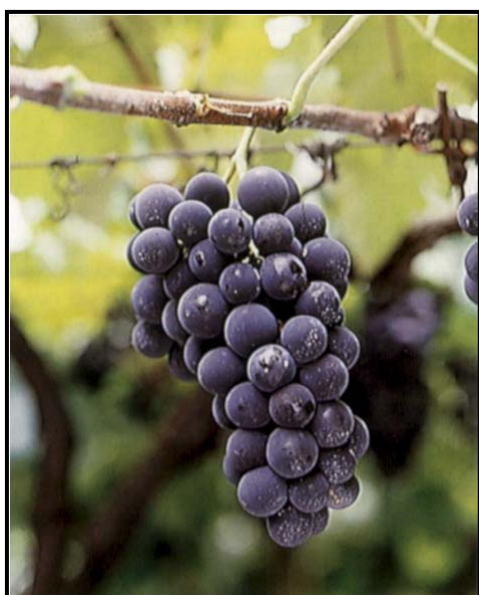
A 'BRS Rúbea' é uma uva vigorosa e bem adaptada aos sistemas de condução horizontais. A fertilidade é média, com um ou dois cachos por ramo. Como ocorrem em outras *labruscas*, apresenta deficiência de brotação, sendo um pouco

mais tardia que a 'Bordô', brotando duas semanas após e atingindo o ponto de colheita uma semana depois desta cultivar.

A 'BRS Rúbea' tem cacho com peso médio de (100 g) e baga esférica média com sementes grandes. O mosto apresenta teor baixo de acidez titulável (60 meq L^{-1}). O teor de açúcar médio é de 15° Brix. As características sensoriais do suco evidenciam uma cor intensa, sabor e aroma característicos. Desta forma, pode ser uma alternativa para a melhoria de vinhos tintos de mesa do tipo *labrusca*.

Apresenta comportamento similar à 'Bordô' em relação á doenças fúngicas, como alta resistência à antracnose (*Elsinoe ampelina*), ao míldio (*Plasmona viticola*), ao oídio (*Uncinula necator*) e às podridões do cacho (CAMARGO, 1999).

Figura 6 – Cultivar Rúbea (CAMARGO, 1999).



2.4.2 Vinhos Finos Elaborados a partir de Variedades Vitis Viníferas

Os vinhos comercializados mundialmente são denominados como vinhos finos, produzidos a partir de diferentes variedades *Vitis viníferas*, como algumas selecionadas para estudo neste trabalho 'Cabernet Sauvignon'; 'Syrah'; 'Tannat' e 'Merlot'.

2.4.2.1 'Cabernet sauvignon'

A uva 'Cabernet Sauvignon' (Figura 7), originária da região de Bordeaux, França, está atualmente difundida na maior parte dos países vitivinícolas. É uma cultivar de brotação e de maturação tardia, relativamente vigorosa, com ramos novos de porte ereto, de média produção e elevada qualidade para vinificação. Essa cultivar destina-se à elaboração de vinho tinto de guarda, o qual requer amadurecimento e envelhecimento (GUERRA et al. 1992).

A 'Cabernet Sauvignon' tem cacho de tamanho médio de (149,3 g) e baga pequena de (1,40 g). O mosto possui bom teor de açúcar (20,0° Brix) e acidez titulável de 120 meq L⁻¹, adequada para a produção de vinho tinto, o qual se caracteriza por apresentar teores elevados de álcoois superiores e K (40 a 60% dos teores de cinzas). Possui aroma típico que lembra pimentão-verde, que é sua característica varietal; e corpo, estrutura e boa distingüibilidade (RIZZON e MIELE, 2002).

Figura 7 – Cultivar Cabernet Sauvignon (EMBRAPA/CNPUV, 2010)



2.4.2.2 'Syrah'

A 'Syrah' (Figura 8), é uma das uvas mais antigas cultivadas. Algumas referências sugerem ser originária de Schiraz, na Pérsia, outras, que seria nativa da Vila de Siracusa, na Sicília. Independentemente de sua origem, a 'Syrah' é cultivada na França há muito tempo, principalmente em Côtes-du-Rhône, Isere e

Drôme. Da França, expandiu-se por muitos países, sendo hoje uma das cultivares tintas mais plantadas no mundo. Chegou ao Rio Grande do Sul em 1921, procedente dos vinhedos Vila Cordélia, de São Paulo. Até 1970, não ganhou espaço nos vinhedos comerciais do Estado. Desde então, entretanto, acompanhando a história de outras viníferas finas francesas, começou a ser plantada comercialmente em Santana do Livramento e na Serra Gaúcha, a partir de mudas importadas por vinícolas destas regiões. É uma uva muito vigorosa e produtiva, características que, aliadas a sua alta sensibilidade a podridões do cacho, a tornam de difícil cultivo nas condições ambientais da Serra Gaúcha. Todavia, nas condições semi-áridas do nordeste, tem mostrado ótimo desempenho na região do submédio São Francisco. O vinho de 'Syrah' é característico pelo seu aroma e buquê. No Rio Grande do Sul é chamada 'Petite Syrah', nome que a distingue da 'Calitor', aqui conhecida como 'Syrah'; 'Schiraz', nos Estados Unidos e na Austrália; 'Hermitage', também na Austrália e 'Balsamina', na Argentina (EMBRAPA/CNPUV, 2003).

A 'Syrah' destaca-se no conteúdo de antocianinas ($23,60 \text{ mg g}^{-1}$) e fenólicos totais ($7,99 \text{ mg g}^{-1}$), sendo o teor de açúcar médio de $16,6 \text{ }^\circ\text{Brix}$ (EMBRAPA/CNPUV, 2008).

Figura 8 – Cultivar Syrah (EMBRAPA/CNPUV, 2010).



2.4.2.3 'Tannat'

A uva 'Tannat' (Figura 9), originária do Sudoeste de França, é responsável pelas características dos vinhos tintos de Madiran, França, e do Uruguai, que se tornaram emblemáticos para essas regiões. Foi introduzida no Rio

Grande do Sul, em 1971, pela Estação Experimental de Caxias do Sul. Ela apresenta elevado vigor e brotação tardia, o que lhe garante proteção dos efeitos prejudiciais das geadas. No entanto, é sensível ao míldio e ao oídio.

O destino dessa produção é para a elaboração de vinho tinto, utilizado principalmente para corte e, recentemente, também para a produção de vinho tinto varietal (RIZZON e MIELE, 2004).

A 'Tannat' tem cacho com peso médio de 216,1 g e baga esférica pequena (1,54 g). O mosto apresenta teor elevado de acidez titulável (155 meq L^{-1}). O vinho se caracteriza por teores elevados em: taninos ($1,9 \text{ g L}^{-1}$), antocianinas (539 mg L^{-1}), potássio ($1,856 \text{ mg L}^{-1}$) e soma dos álcoois superiores (512 mg L^{-1}). As características sensoriais do vinho 'Tannat' na Serra Gaúcha evidenciam uma cor vermelha-violácea intensa, tânicos, relativamente duros e aromas de frutas vermelhas (RIZZON e MIELE, 2004).

Figura 9 – Cultivar Tannat (EMBRAPA/CNPUV, 2010).



2.4.2.4 'Merlot'

A uva 'Merlot' (Figura 10) é uma das uvas responsáveis pelas características dos vinhos tintos de Saint Émillion, região de Bordeaux, França. No

Rio Grande do Sul, ela foi introduzida através da Estação Agronômica de Porto Alegre, de onde foi difundida para a Serra Gaúcha. Foi a partir da década de 1970 que houve maior incremento de seu plantio nessa região. Essa cultivar, juntamente com outras do grupo das européias, marcou o início da produção de vinhos finos varietais brasileiros. Atualmente, ocupa o segundo lugar em volume de produção entre as cultivares de *Vitis vinifera* L. tintas (RIZZON e MIELE, 2003).

A 'Merlot' tem cacho com peso médio de (161,9 g) e baga esférica e pequena, pesando (1,61 g). No mosto, o valor médio de açúcar é de (18,4° Brix); o da acidez total de 104 meq L⁻¹; e o do pH de 3,21. O vinho se caracteriza por ter teores médios de 10,8% (v/v) de álcool; 70,3 meq L⁻¹ de acidez titulável; e pH de 3,49. Sob o aspecto sensorial, o vinho 'Merlot' apresenta cor vermelho-violáceo com boa intensidade, distingue-se pela maciez, equilíbrio e fineza (RIZZON e MIELE, 2003).

Figura 10 – Cultivar Merlot (EMBRAPA/CNPUV, 2010).



2.5 PRINCIPAIS COMPONENTES FUNCIONAIS DA UVA E DO VINHO

Os compostos fenólicos estão relacionados, diretamente com a qualidade dos vinhos. São eles os responsáveis pela cor, corpo e adstringência e

também as diferenças entre uvas ou vinhos tintos e brancos, pela presença ou ausência de antocianinas. Os compostos fenólicos são de fundamental importância nas características dos vinhos. Este amplo grupo de substâncias varia conforme a cultivar de uva, tipos de solo, clima de cultivo. São substâncias sintetizadas nas células das uvas em estreita dependência com as enzimas, que por sua vez é uma expressão da informação codificada através dos genes (ABE et al., 2007).

2.5.1 Características das Estruturas Polifenólicas

Uma das classificações dos compostos polifenólicos das uvas e dos vinhos é a divisão em compostos flavonóides e não flavonóides. Do primeiro grupo fazem parte as flavanas, os flavonóis e as antocianinas, sendo que esta última substância existe apenas nas uvas tintas. Do segundo grupo, fazem parte os ácidos benzóicos e os ésteres tartáricos dos ácidos da série cinâmica. Existem ainda, outros compostos fenólicos como os estilbenos e os ésteres voláteis (CABRITA et al., 2004).

A reatividade dos compostos fenólicos advém de uma característica estrutural comum a todos eles, que é a presença de um anel aromático hidroxilado. A forma mais simples destes compostos químicos é o fenol, que assim dá o nome a esta série, sendo os outros compostos são derivados desta estrutura básica comum (CABRITA et al., 2004).

2.5.1.1 Compostos não flavonóides

Os compostos não flavonóides compreendem os ácidos fenólicos, benzóicos e cinâmicos, e outros derivados fenólicos como os estilbenos. São classificados como derivados das estruturas químicas C6-C1 específicas dos ácidos hidroxibenzoico, gálico e elágico; os derivados das estruturas químicas C6-C3 específicas dos ácidos caféico, p-cumárico e hidroxicinâmicos e os derivados das estruturas químicas C6-C2-C6, específicas do trans-resveratrol e cis-resveratrol (BURNS, 2001).

Nas uvas, os ácidos fenólicos são principalmente os ácidos hidroxicinâmicos que se encontram nos vacúolos das células das cascas e polpas, sob a forma de ésteres tartáricos. Estes compostos têm um papel importante nas

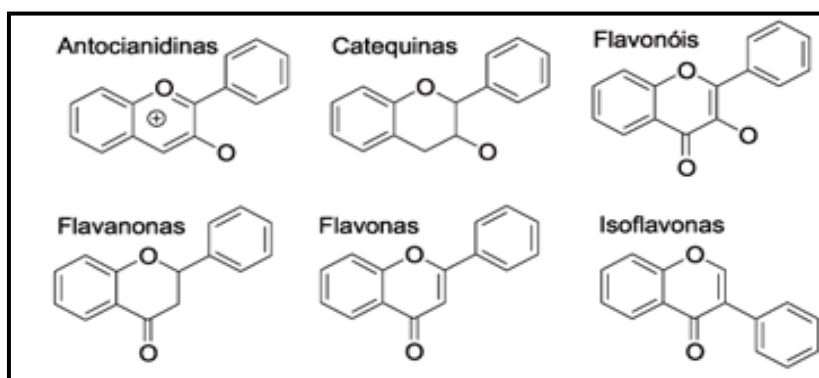
oxidações que conduzem ao acastanhamento dos mostos e dos vinhos (SINGLETON, 1987). Embora os ácidos hidroxicinâmicos não exerçam uma influência direta no gosto dos vinhos, implicam no aparecimento de fenóis voláteis, e estes alteram as condições sensoriais. São os compostos fenólicos mais importantes nos vinhos brancos por se encontrarem, sobretudo na polpa das uvas (ALLEN, 1994).

2.5.1.2 Compostos flavonóides

Os flavonóides são compostos fenólicos que se caracterizam por um esqueleto básico e comum C6-C3-C6. A estrutura base consiste em dois anéis aromáticos ligados por um anel pirano (ZOECKLEIN et al., 1995).

Esta classe de compostos fenólicos pode-se dividir em famílias que se distinguem pelo grau de oxidação do anel pirano. Grande parte da estrutura e da cor dos vinhos deve-se a esta família de compostos que se encontram nas sementes, na polpa e na casca das uvas. De todos eles, as antocianinas, os flavano-3-ol e as proantocianidinas, principais responsáveis pela cor dos vinhos, são quantitativamente os mais importantes. Os flavonóides podem encontrar-se no estado livre ou polimerizados com outros flavonóides, açúcares, não flavonóides, ou ainda outras combinações (CABRITA et al., 2004) (Figura 11).

Figura 11 – Principais compostos polifenólicos encontrados no vinho tinto (CABRITA, 2004).



2.5.1.2.1 Resveratrol

O resveratrol (Figura 12) é um composto fenólico pertencente ao grupo dos flavonóides (estilbenos), constituído por dois anéis aromáticos unidos por uma ponte de metileno (SOLEAS et al., 1997). Presente abundantemente em uvas (*Vitis vinifera* e *Vitis labrusca*), tanto na forma *cis* (*cis*-3,5,4'-triidroxiestilbeno), como *trans* (*trans*-3,5,4'-triidroxiestilbeno) (Figura 13) (SHAKIBAEI et al., 2009).

Figura 12 – Molécula do resveratrol em 3D (UNIVERSO FARMACÊUTICO, 2008)

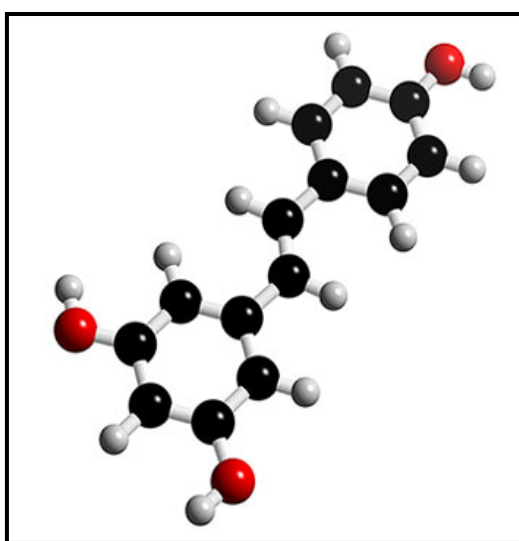
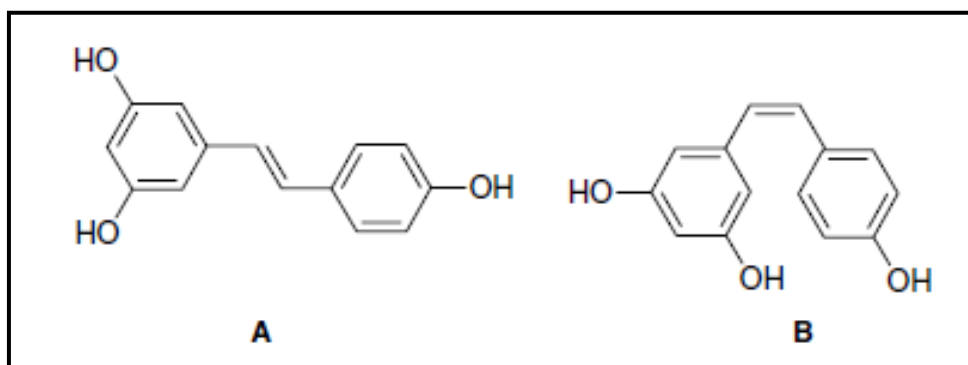
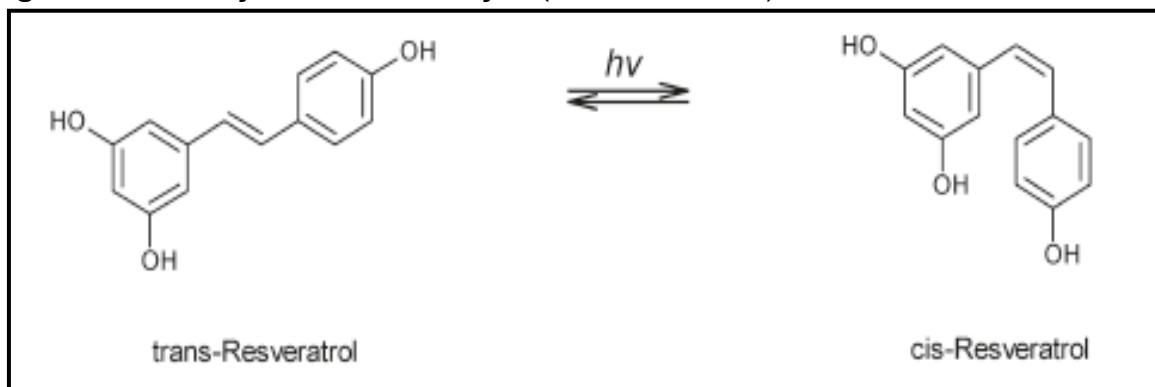


Figura 13 – Isômeros do resveratrol **(A)** *trans*-resveratrol **(B)** *cis*-resveratrol (KOLOUCHOVÁ-HANZLIKOVÁ, 2004).



A isomerização *trans* – *cis* é feita através de luz UV e pH elevado (Figura 14) enquanto que a isomerização *cis* – *trans* é feita pela exposição à luz visível, alta temperatura e pH baixo (SHAKIBAEI et al., 2009).

Figura 14 – Reação de Isomerização (JENSEN, 2010).



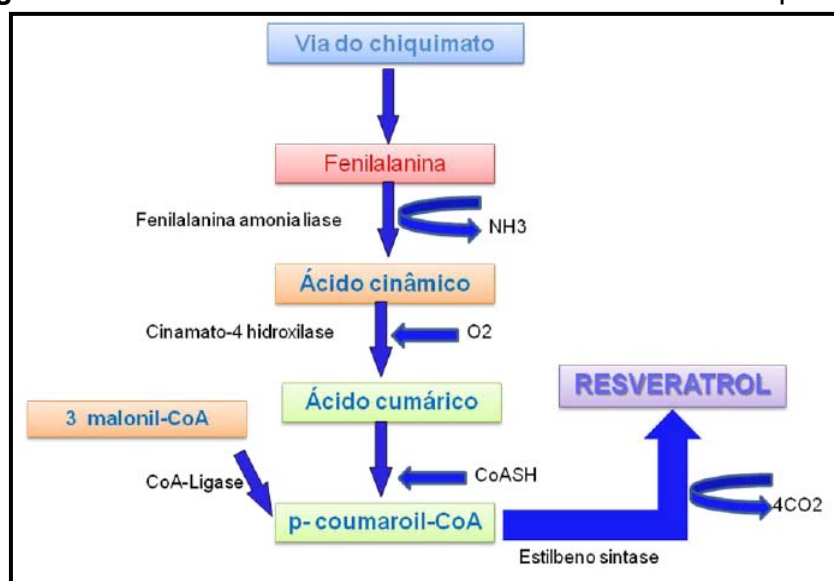
Devido à sensibilidade a luz, poucas são as informações sobre as propriedades do isômero cis-resveratrol (BASLY, 2000). O isômero trans-resveratrol é a forma mais estável e farmacologicamente ativa (MARRIER et al., 2002), devido a presença do grupo 4-hidroxiestiril (Figura 14) (DAS et al., 2010).

A síntese do resveratrol ocorre principalmente nas cascas dos frutos, em resposta a condições adversas, como estresse, radiação UV e infecção por fungos da espécie *Botrytis cinéria* (FLOREANI et al., 2003), fato que explica os altos índices encontrados em vinhos tintos (CARVALHO et al., 2003; ANDRADE, 2004; AVELLO e SUWALSKY, 2006; RAMALHO e JORGE, 2006).

Os precursores do resveratrol são os ácidos cumárico e malônico na proporção de 1:3 (SOLEAS et al., 1997), provenientes das rotas do ácido chiquímico e ácido mevalônico.

A biossíntese do resveratrol (Figura 15) é desencadeada por um sinal químico, gerado pelo estresse, que induz o aumento da expressão do gene estilbeno sintase, o qual promove o acúmulo de RNAm estilbeno sintase, responsável pela formação da enzima estilbeno sintase. Por sua vez esta enzima catalisa a reação entre uma molécula de p-cumaroil-CoA e três moléculas de malonil-CoA, substratos estes presentes nas plantas, originando o resveratrol (SCHÖPPNER e KENDL, 1984; SCHÖDER et al., 1988; JEANDET et al., 2002).

Figura 15 – Rota de síntese do resveratrol via ácido chiquímico (ROCHA, 2009).



Em condições fisiológicas, a enzima estilbeno sintase está presente em baixas concentrações na parede celular das plantas e em menor proporção, nos cloroplastos, situados na casca do fruto em desenvolvimento (PAN et al., 2009).

Na uva, o resveratrol é sintetizado na casca do fruto em concentrações que dependem tanto do tipo, intensidade e durabilidade do estresse sob o qual se encontra a videira (PAN, et al. 2009).

Souto et al., (2001) analisaram 36 diferentes tipos de vinhos brasileiros, onde as concentrações de resveratrol variaram de 0,82 a 5,75 mg L⁻¹, com um valor médio de 2,57 mg L⁻¹. Este valor representa praticamente o dobro em comparação com vinhos do mesmo tipo oriundos de outros países, como Portugal (1,00 mg L⁻¹), Chile/Argentina (1,21 mg L⁻¹), Grécia (0,873 mg L⁻¹) e Estados Unidos (0,132 mg L⁻¹).

A hipótese admitida é de que os vinhos do sul do País têm mais resveratrol, como resultado da alta umidade dos solos das Serras Gaúchas, fato este que favorece a proliferação de fungos. A relação entre o clima úmido e os elevados teores de resveratrol é justificada pela produção pela planta de polifenóis como forma de defesa ao estresse causado por fatores bióticos, como a ação de fungos patogênicos ou abióticos (radiação ultravioleta). O efeito de proteção da planta, portanto, gera o aumento de compostos com características desagradáveis para causar repulsa ao predador (SOUTO et al., 2001).

2.6 VINHO VERSUS QUALIDADE DE VIDA

Várias pesquisas apontam os benefícios do consumo de vinho aos compostos polifenólicos, devido as suas atividades antioxidantes, antiinflamatórias e anticarcinogênicas (YANG et al., 2001; LAMBERT et al. 2005; ADEMAMOWO et al., 2005). Entre outros benefícios os compostos polifenólicos aumentam a síntese de óxido nítrico e o vasorelaxamento do endotélio (BOOYSE e PARKS, 2001); melhoram a vascularidade (LEIGHTON et al., 2000); e aumentam significativamente a fibrinólise (DE GAETANO et al., 2004).

2.6.1 Atividade Anticarcinogênica

De acordo com Boyle e Langman (2000), o câncer de colo retal é a segunda principal causa de morte por câncer na América do Norte e Europa, e a quarta forma mais comum de câncer, em todo o mundo.

Estudos de Briviba et al. (2002) mostraram que a inibição do crescimento de células cancerígenas está associada à capacidade da ativação máxima da modulação da proteína quinase intracelular e com a inibição da proteína quinase extracelular, esse mecanismo de ação sobre tais proteínas indicam o caráter antiproliferativo dos compostos fenólicos do vinho tinto.

Segundo estudos de Suganuma et al. (1998) e Manach et al. (2004), níveis altos de compostos antioxidantes têm sido detectados nos intestinos de ratos, mais do que em outros tecidos, após a suplementação oral.

De acordo com YI et al. (2005) os compostos fenólicos podem inibir o desenvolvimento do câncer colo retal no intestino humano, antes de serem absorvidos e detectados no plasma sanguíneo.

E segundo VOLP et al. (2008) os polifenóis isolados de vinho tinto mesmo em concentrações extremamente baixas foram capazes de inibir o crescimento de células cancerígenas epiteliais do cólon.

2.6.2 Atividade Antioxidante Versus Doenças Vasculares

Foi verificado que os compostos fenólicos do vinho são capazes de atuar como antioxidantes, tanto em sistemas aquosos quanto em sistemas lipofílicos (STEINBERG et al., 2000).

Segundo BORS (2002) os compostos fenólicos dos vinhos foram capazes de estabilizar radicais livres gerados em sistema aquoso por radiólise como: hidroxila, azida, ânion superóxido, peroxila e alcóxil t-butila. De acordo com GAULEJAC et al.(2000) o radical ânion superóxido gerado pelo sistema enzimático hipoxantina/xantina oxidase também foi inativado por compostos fenólicos do vinho tinto.

Frankel et al. (1993) formaram um dos primeiros grupos a estudar a oxidação da lipoproteína de baixa densidade (LDL) *in vitro*. Esse grupo mostrou que a oxidação da LDL por radicais livres oriundos da reação de Cu^{2+} foi inibida pelos compostos fenólicos do vinho tinto. Em 1995, Frankel et al. verificaram que a inibição da oxidação da LDL por compostos fenólicos de vinhos californianos estava relacionada com a concentração de ácido gálico, ácido caféico, catequina, epicatequina, miricetina e quercetina, entre outros.

Teissedre et al. (1999) mostraram que a catequina e o procianidina desempenharam maior efeito inibidor da oxidação da LDL *in vitro* que o tocoferol. Oligômeros de catequina, dímeros e trímeros de procianidina extraídos da semente de uvas também foram capazes de inibir a oxidação da lipoproteína de densidade baixa *in vitro* (TEISSEDRE e LANDRAULT, 2000).

Halliwell (2000) descreve que o radical hidroxila e o ânion superóxido estão envolvidos em uma série de reações que provocam danos celulares, como a peroxidação lipídica.

A ação antioxidante dos compostos fenólicos também foi verificada em danos oxidativos de células vermelhas do sangue (CVS). Vinho tinto envelhecido em barril de carvalho, vinhos tinto e branco sem envelhecimento foram adicionados numa suspensão de CVS e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os resultados mostraram que o vinho tinto envelhecido foi mais eficiente contra os danos oxidativos provocados pelo H_2O_2 em CVS (TEDESCO et al., 2000).

Miyagi, Miwa e Ioue (2001) estudaram o efeito inibitório da oxidação da LDL em humanos antes e após a ingestão de vinho tinto e de suco de uva. Os

flavonóides do vinho tinto exerceram efeito maior contra a oxidação da LDL do que o suco de uva. Tais autores sugeriram que a diferença pode resultar da maior absorção dos flavonóides do vinho tinto pelo intestino que os flavonóides da uva.

Os estudos de Booyse e Parks (2001) reportam que o consumo moderado de vinho e sua relação com patologias cardiovasculares têm sido amplamente estudados, sendo que apesar de existir consenso geral que o consumo excessivo de álcool (40 g ou equivalente a 4 taças por dia) aumenta a mortalidade por cirrose e alguns tipos de câncer, estima-se que o consumo com moderação (1 a 2 taças por dia) tem múltiplos efeitos bioquímicos e celulares benéficos ao sistema cardiovascular.

A LDL exerce a função de transportar o colesterol para o metabolismo celular nos órgãos e tecidos, e a HDL exerce a função de transportar o excesso de colesterol e LDL para o metabolismo no fígado (CHONGWOO, 2002). Uma vez oxidadas, essas lipoproteínas perdem a capacidade de transportar o colesterol que se deposita no interior das artérias levando à obstrução (STEINBERG, 2003). Desta forma, a oxidação das LDLs e HDLs está intimamente correlacionada às complicações da aterosclerose, que se manifesta como: doença arterial coronariana (DAC), acidente vascular cerebral (AVC) e/ou doença vascular periférica. A DAC pode ocorrer pelo acúmulo de colesterol nas camadas internas das artérias (STEINBERG et al., 2000).

Castelnuovo et al. (2002) realizaram uma metanálise com o objetivo de associar o consumo de vinho e o risco vascular. De 13 estudos envolvendo 209.418 pessoas, o risco relativo para doença vascular associada com o consumo de vinho foi de 0,68 (95% de intervalo de confiança, 0,59 a 0,77), quando comparado aos não consumidores de vinho. Houve ainda uma forte evidência de dez estudos envolvendo 176.042 pessoas que sustentaram uma “curva-J”, a qual faz uma relação entre diferentes quantidades de consumo de vinho e risco vascular. Uma associação inversa significativa foi encontrada para o consumo diário de vinho acima de 150 mL. Os autores concluíram que esses resultados evidenciam uma associação inversa entre os consumidores leves a moderados de vinho, com o risco vascular.

Vinson, Teufel e Wu (2004) verificaram que o suco de uva foi tão eficaz na inibição da incidência da aterosclerose em ratos quanto o vinho tinto com e sem álcool.

Do ponto de vista científico segundo Galfi et al.(2005) os compostos fenólicos diminuem os níveis de lipídeos no soro sanguíneo, aumentam o colesterol HDL que ajuda a remover o excesso do colesterol LDL do sangue, e a prevenir a obstrução das artérias.

Pesquisas com humanos mostraram que a concentração de polifenóis no plasma aumentou significativamente após a ingestão de vinho tinto. Nos estudos de Donovan et al. (2005) a concentração de catequina (+), o constituinte fenólico mais abundante do vinho tinto, aumentou de 2 nmol L⁻¹ para 91 ± 14 nmol L⁻¹ em nove voluntários saudáveis após o consumo de 120 mL de vinho tinto.

Mukamal et al. (2006) realizaram um estudo para verificar a associação entre o consumo de álcool e o risco de doenças cardíacas e coronarianas em uma população de idosos. Os autores puderam observar que nesta população, o consumo de 14 doses por semana esteve associado com um menor risco de doenças cardíacas e coronarianas. Comparados com abstêmios de longo prazo, o risco relativo por análise multivariada foi de 0,90 para consumidores na frequência de menos que 1 dose com 95% de intervalo de confiança; de 0,93 para consumo de 1 a 6 doses por semana; de 0,76 para 7 a 13 doses; e de 0,58 para 14 ou mais consumidas por semana, respectivamente (p<0,07). Essas associações foram estatisticamente similares para a ingestão somente de vinho. Por outro lado, os autores deste trabalho discutem que os clínicos não devem recomendar o consumo moderado de álcool para prevenir enfermidades baseado nesta evidência somente, pois o guia do Instituto Nacional sobre o abuso do álcool sugere que pessoas idosas limitem seu consumo para até uma dose por dia.

Alguns estudos de David et al.(2007) e Moreno (2009) constataram que os compostos fenólicos de vinho são capazes de inibir a oxidação das lipoproteínas de baixa densidade (LDL) e alta densidade (HDL).

2.6.2.1 Atividades atribuídas ao resveratrol

Um destaque no estudo de antioxidantes em vinhos tintos recai sob o resveratrol.

O mecanismo de ação do resveratrol em organismos vivos consiste em um processo de sulfatação onde ocorre uma rápida reação entre o resveratrol e

o sulfato originando o metabólito trans-resveratrol-3-sulfato, enquanto a glicosilação ocorre em menor intensidade e é responsável pela formação do metabólito trans-resveratrol-3-O-glicuronideo, através da reação do resveratrol com o ácido glicurônico (YU et al. 2001; WALLE, et al., 2004).

O processo de distribuição do resveratrol pelos tecidos é realizado pela difusão trans-epitelial (transporte passivo) e pelo processo mediado por uma enzima carreadora (JANNIN et al., 2004; WALLE, et al., 2004).

Ambos os processos são facilitados pela característica lipossolúvel do composto e pela elevada afinidade à proteína carreadora albumina (JANNIN et al. 2004).

O resveratrol tem sido reportado por seu efeito protetor contra lesões isquêmicas (WANG et al., 2005) e doenças neurodegenerativas (HUNG et al., 2000; FREMONT, 2000; SUN et al., 2002). Além disso, uma série de estudos tem descrito os efeitos benéficos do resveratrol sobre doenças cardiovasculares, baseados em sua propriedade antioxidante (MARTINEZ e MORENO, 2000; SATO et al., 2000) e anticoagulante (SOLEAS et al., 1997).

Extensos estudos sobre a atuação do resveratrol no combate ao HIV-1 (HEREDIA et al., 2000), inibição das lesões induzidas pelo Herpes 1 e 2 (DOCHERTY et al., 2004) e controle de processos inflamatórios (LEONARD et al., 2003) tem sido reportados.

O grande interesse no estudo do resveratrol nas últimas décadas, tem sido aplicado principalmente devido à suas propriedades anticarcinogênicas, anti-inflamatórias, e cardioprotetoras (proteção da artéria coronária o chamado "paradoxo francês") (AGGARWAL et al., 2006; RAHMAN et al., 2006).

Dentre os complexos mecanismos de inibição do crescimento tumoral promovidos pelo resveratrol são destacados: a sincronização das células em determinada fase do ciclo celular (SGAMBATO, et al., 2001) e alteração das principais etapas da carcinogênese (PERVAIZ, 2004).

Nos seres humanos, o resveratrol é absorvido principalmente no duodeno (PASTEN e GRENETT, 2006), sendo que estudos em intestinos de ratos indicaram que aproximadamente 20% de resveratrol foi absorvido. O resveratrol administrado a camundongos revelou que o antioxidante é distribuído a todos os órgãos (ANDLAUER et al., 2000). Foram detectados no duodeno bem como no fígado e nos rins dos ratos 1,5 h após a administração, e se manteve detectável

nesses locais por até 6 h. Após 3 h de administração, também pôde ser detectado no pulmão, baço, coração, cérebro e testículo. As alterações metabólicas do resveratrol podem ser inibidas pela quercetina, um polifenol também encontrado no vinho (VITRAC et al., 2006).

Estudos clínicos *in vivo* indicaram que o trans-resveratrol livre no plasma é muito escasso e de curta duração. Atualmente grande parte da produção de resveratrol se deve a engenharia genética, principalmente aos alimentos funcionais (SHAKIBAEI et al., 2009). Segundo este autor, o resveratrol tem extensa propriedade biológica, incluindo também atividades estrogênicas, indução de apoptose e inibição da agregação plaquetária. Além disso, tem demonstrado atividade *in vitro*, bem como *in vivo*, de quimioproteção no combate ao câncer (JANG et al., 1997; DELMAS et al., 2006; BAUR e SINCLAIR, 2006), nos três estágios (iniciação, promoção e progressão) (DE LA LASTRA e VILLEGAS, 2005).

A maioria de suas propriedades cardioprotetores são associadas com a capacidade de exercer vasorelaxamento, respostas anti-inflamatórias e sequestro de radicais ROS (DAS et al., 1999; HALLIWELL, 2009). Entre outros benefícios à saúde, o resveratrol possui atividade antitumoral (CASTELO et al., 2005) e potencial neuroprotetor (ZHUANG et al., 2003).

Uma série de estudos foram descritos indicando os isômeros do resveratrol como compostos anti-envelhecimento. Os primeiros estudos vieram da escola médica de Harvard e dos Laboratórios de Pesquisa Biomol. Estes relataram em uma descoberta revolucionária, que o resveratrol pode ativar o gene SIRT 1 responsável pelo combate ao envelhecimento precoce (HOWITZ et al., 2003). Baseado em estudos com animais, os autores observaram que, dependendo da concentração de resveratrol presente no vinho tinto, é preciso consumir várias garrafas por dia para conseguir tal dose (BAUR et al., 2006).

Estudos posteriores descobriram que o resveratrol em uma dose muito pequena poderia ativar não só o gene SIRT1, mas também os genes SIRT 3 e SIRT 4, bem como os genes FOXO e PBEF, sendo todos ligados com proteínas de longevidade (MURKHERJEE et al., 2009).

2.7 ACIDEZ NOS VINHOS TINTOS

A acidez total de um vinho corresponde à fração ácida e ao pH do meio. Esta corresponde à soma dos ácidos tituláveis, tais como: ácido tartárico, málico, cítrico, láctico, succínico e acético, excluindo o ácido carbônico e o dióxido de enxofre (PIZZATO, 2000).

O gosto ácido (azedo) é modificado pelo etanol, açúcar e cátions. Esses ácidos desempenham um importante papel nas características organolépticas do vinho, sendo que a acidez reforça e conserva aromas, dá corpo e frescor ao vinho durante seu envelhecimento (ÁVILA, 2002).

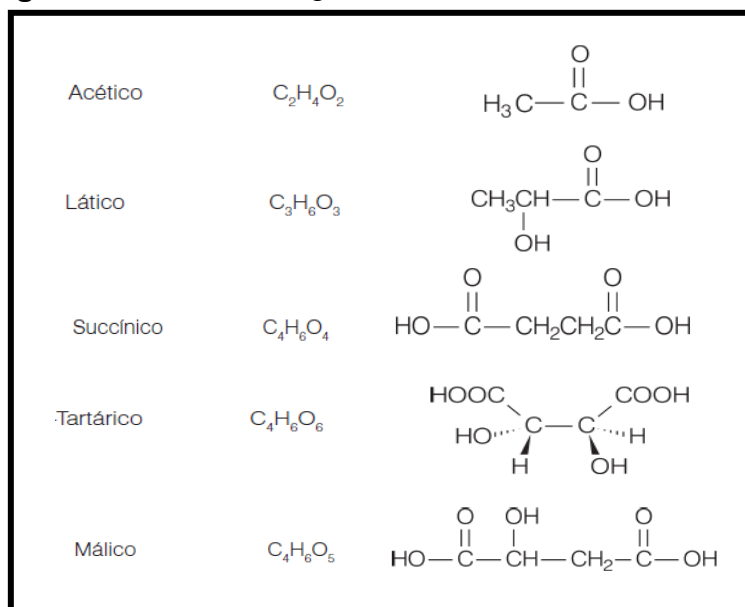
A importância na acidez total aos vinhos está na caracterização ou padronização dos mesmos, ao reconhecimento de fraudes, ao controle de alterações indesejáveis por micro-organismos, ao acompanhamento da fermentação malolática e da estabilização tartárica. De modo geral, são melhores classificados os vinhos tintos de acidez mais baixa; o contrário ocorre com os vinhos brancos onde os ligeiramente ácidos são os mais apreciados (ÁVILA, 2002).

Já a acidez volátil, corresponde ao conjunto dos ácidos graxos da série acética encontrados nos vinhos; seus valores representam um indicativo do estado sanitário e da gravidade de algumas alterações microbiológicas que ocorrem nos vinhos. Valores baixos são sempre os mais interessantes do ponto de vista qualitativo (RIZZON et al., 1987).

Níveis mais elevados de acidez volátil podem ser decorrentes de baixas doses de dióxido de enxofre (SO_2), de fermentações a altas temperaturas, de uvas atacadas por *Botrytis*, falta de higiene e cuidados na elaboração do vinho. A acidez deve ser compreendida entre 60 e 90 meq L^{-1} (RIZZON et al., 1987, 2000).

Os principais ácidos orgânicos do vinho provenientes da uva apresentados na Figura 16 são: tartárico, málico e cítrico; e os provenientes da fermentação são o succínico, láctico e acético. Existem outros ácidos orgânicos em pequenas quantidades: galacturônico, glucurônico, citramálico, dimetilglicérico, pirúvico, cetoglutárico, entre outros (RIZZON et al., 2000).

Figura 16 – Ácidos orgânicos encontrados no vinho tinto (FIORUCCI, 2002)



2.8 PH

O pH do vinho corresponde à concentração de íons de hidrogênio dissolvidos no mesmo (GARCIA, 1988).

Segundo dados da literatura, os vinhos brasileiros apresentam pH que varia de 3,0 até 3,6 dependendo do tipo de vinho (tinto ou branco), da cultivar, e da safra (RIZZON et al., 1987).

O pH é importante pelo seu efeito sobre os micro-organismos, intensidade de cor, sabor, potencial de oxi-redução, taxa de SO_2 livre e combinado, suscetibilidade de turvação pelo fosfato de ferro, precipitação do bitartarato de potássio e a atividade enzimática (ÁVILA, 2002).

2.9 TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS EM ANÁLISES DE VINHOS

Recentemente a técnica de HPLC-MS tem aumentado a sua popularidade, principalmente depois do desenvolvimento da tecnologia de interface MS. O método baseia-se na fragmentação e medição da relação massa carga (m/z) dos compostos detectados pelo sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), que torna possível o estudo da estrutura dos compostos de interesse e sua identificação.

Segundo La Torre et al. (2006), o método permitiu a identificação e determinação de 24 compostos fenólicos em vinhos, por injeção direta, sem qualquer purificação previa da amostra.

De acordo com Sakkiadi *et al.* (2001), a injeção direta da amostra permitiu a identificação de compostos fenólicos de interesse biológico como: catequina, epicatequina, trans-resveratrol, quercetina e rutina.

Segundo Nixdorf e Hermosín-Gutiérrez (2010), foi possível a identificação e caracterização de compostos fenólicos de baixo peso molecular, em vinhos tintos de mesa elaborados a partir da cultivar Isabel.

No entanto, o equipamento de HPLC-MS de alto custo, não é muito comum nos laboratórios de controle e pesquisa. Segundo Quirós et al. (2009), o uso de detectores de UV-VIS e fluorescência poderiam ser uma excelente alternativa, quando LC-MS não está disponível. A alta seletividade do detector de fluorescência ajudaria na identificação e distinção de substâncias diferentes. Foi possível a identificação de 11 compostos fenólicos, com injeção direta e sem tratamento prévio.

A técnica de μ -LC, também tem sido utilizada para analisar alguns compostos em vinhos, tais como o resveratrol. A μ -LC é uma técnica desenvolvida com o objetivo de diminuir o limite de detecção e assim aumentar a sensibilidade do método, isso se deve ao uso da coluna com diâmetro menor. Segundo Fan et al. (2008), foi possível detectar as duas formas isoméricas do resveratrol em uvas, utilizando essa técnica.

Contudo a técnica de HPLC com detector de arranjo do diodo (PDA) é uma das mais utilizadas, pois esse tipo de detector permite a identificação e a quantificação nas menores concentrações de analitos, e a comparação dos espectros em comprimentos de onda desejados.

Segundo Abe et al. (2007), foi possível a identificação de compostos não flavonóides, flavonóides e estilbenos (resveratrol), utilizando o detector (PDA).

De acordo com González-Paramás et al. (2004), foi possível a identificação e caracterização dos flavan-3-ol em sementes de uvas.

2.10 MÉTODO DE DPPH PARA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

Diversas técnicas têm sido utilizadas para determinar a atividade antioxidante *in vitro*, de forma a permitir uma rápida seleção de substâncias e/ou

2.11 ANÁLISE ESTATÍSTICA

No campo da química, a quimiometria utiliza métodos matemáticos e estatísticos para definir ou selecionar as condições ótimas de medidas e experiências, e visa permitir a obtenção do máximo de informações com um número reduzido de experimentos a partir da análise de dados químicos (BRUNS; FLAIGE, 1985).

Com o desenvolvimento de instrumentos e processos químicos avançados conduziu-se a uma necessidade de métodos também avançados para realizar experimentos, calibrar instrumentos e analisar dados resultantes. Após tais desenvolvimentos, comprovou-se que a maioria dos sistemas é de natureza multivariada, e abordagens univariadas não resultam em melhores soluções. Ao mesmo tempo, os instrumentos têm evoluído em termos de complexidade e capacidade computacional avançada, de modo que foi possível desenvolver e empregar cada vez mais, métodos complexos de computação intensiva (HOPKE, 2003).

2.11.1 Análise Exploratória de Dados

O objetivo da análise exploratória é extrair informações dos dados, estabelecendo relações entre objetos e variáveis. A análise exploratória não estabelece modelos à priori, mas permite que, a partir das relações observadas nos dados, sejam levantadas hipóteses e propostos modelos (GARCIA, 2009).

Antes de proceder a análise dos dados, é feita uma inspeção visual para verificar problemas de variação da linha de base, sobreposição de picos e ruídos. Os dados são convertidos na forma de uma matriz (tabela de dados), a qual será representada por X . As “ n ” linhas da matriz representam as amostras (ou objetos), onde cada valor corresponde a uma propriedade medida para uma amostra específica, enquanto que as “ p ” colunas são variáveis que correspondem a uma propriedade medida para cada amostra. Em seguida é realizada uma pré-seleção das variáveis quando necessário para definir a região do cromatograma que contém a informação que será utilizada no cálculo (GARCIA, 2009).

2.11.2 Pré – Processamento das Amostras

O pré-processamento é uma etapa importante da análise, pois os dados de uma forma geral contêm fontes de variação, como erros aleatórios ou sistemáticos ou unidades diferentes. Ele é definido como qualquer manipulação matemática nos dados com o objetivo de remover ou reduzir estas fontes irrelevantes de variação. Pode ser dividido em dois tipos básicos, dependendo se são operados nos valores relacionados às amostras ou às variáveis, e a sua escolha vai depender do conjunto de dados e do objetivo (BEEBE, 1998).

A normalização nas amostras é feita dividindo cada variável por uma constante. Os dois tipos mais comuns são a normalização por área unitária e por comprimento do vetor unitário. A normalização por área unitária é feita dividindo cada valor original pela soma de todos os valores absolutos das medidas da mesma linha, Equação 1. Este procedimento para os dados cromatográficos tem a finalidade de corrigir a variação do volume da amostra injetado no cromatógrafo, sem destruir proporcionalidade das substâncias orgânicas (HENDRICKS, 2005),

$$x'_{ij} = x_{ij} / \sum_{j=1}^p |x_j^i|, \quad (1)$$

no qual x'_{ij} refere-se aos dados normalizados, da amostra i e variáveis j .

A normalização por comprimento de vetor é feita dividindo cada valor original pela soma dos quadrados de todos os valores das variáveis da mesma linha, Equação 2. A finalidade é remover a variação sistemática, normalmente associada com a quantidade total da amostra (HENDRICKS, 2005).

$$x' = x_{ij} / \sqrt{\sum_{j=1}^p x_{ij}^2}, \quad (2)$$

O pré-processamento mais comum para as variáveis na análise exploratória é o autoescalamento. Neste caso os valores originais em cada coluna matriz são subtraídos das respectivas médias e divididos pelo desvio padrão, Equação 3. Este procedimento transforma as variáveis originais em novas variáveis adimensionais com média zero e variância igual a um,

$$x'_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j}, \quad (3)$$

no qual s_j é o desvio padrão para a variável j (HENDRICKS, 2005).

2.11.3 Análise dos Componentes Principais (ACP)

Essencialmente, ACP maximiza a correlação entre as variáveis originais para formar novas variáveis que são ortogonais entre si, ou não correlacionadas. A ACP transforma o conjunto original de variáveis relacionadas entre si, em um novo conjunto de número igual de variáveis independentes ou componentes principais (CPs), que são combinações lineares das variáveis originais. As componentes principais são ordenadas de tal forma que a primeira CP explica a maior parte da variância de dados, e cada uma subsequente representa a maior proporção de variabilidade que não tenha sido representada por seus antecessores. Embora o número de CPs seja igual ao número de variáveis independentes do original. Em geral, maior parte da variância no conjunto de dados pode ser explicada pelas primeiras componentes principais, que podem ser usadas para representar as observações originais (ABDUL-WAHAB, 2005).

A primeira componente principal, CP1, é definida na direção da máxima variância dos dados de todo o conjunto. A CP2 é a direção que descreve a variância máxima no subespaço ortogonal a CP1. As componentes seguintes são ortogonais às anteriores, descrevendo o máximo das variâncias restantes (FERREIRA, 2002).

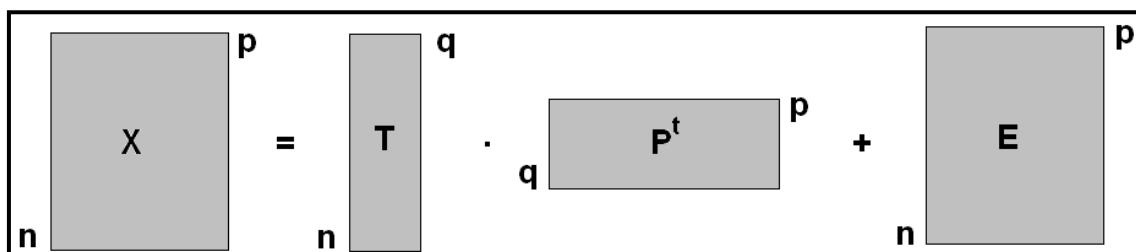
A ACP do Tipo Q define a similaridade entre objetos considerando as proporções entre eles. Na ACP Tipo Q, a decomposição é calculada através da diagonalização da matriz associação (XX^t), enquanto que no tipo R, a diagonalização é feita na matriz de correlação ou covariância da matriz (X^tX). A matriz X ($n \times p$), formada por n objetos e p variáveis é decomposta no produto de duas matrizes menores:

$$X_{(n \times p)} = T_{(n \times q)} P^t_{(q \times p)} + E_{(n \times p)} \quad (4)$$

onde P é a matriz dos “loadings” das componentes principais, T é a matriz dos escores e E é a matriz dos resíduos. O sobrescrito t indica a matriz transposta da matriz e q é um escalar que indica o número de componentes principais que

descreve a maior parte da variância dos dados. Este procedimento está representado esquematicamente na Figura 18.

Figura 18 – Esquema da decomposição da matriz X no produto de duas matrizes (Fonte: SOARES, 2010).



Do ponto de vista estatístico, as variáveis originais com maiores valores de *loadings* na combinação linear das componentes principais são as mais importantes. Primeiramente são feitos os cálculos, em seguida, os resultados são utilizados para interpretar a distribuição das amostras em gráficos bidimensional das componentes principais e posteriormente identificar e julgar a importância das variáveis originais escolhidas.

2.11.4 Análise Hierárquica (AH)

Denominada análise de agrupamento, tem como objetivo agrupar os dados de forma a permitir e identificar semelhanças entre os objetos. Existem diversas abordagens. No entanto, o método mais comum é a classificação hierárquica, na qual os objetos são agrupados à semelhança de uma classificação taxonômica, e representado em um gráfico com uma estrutura em árvore, o dendograma. Sua interpretação básica supõe que quanto menor a distancia entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras. Os dendogramas são especialmente úteis na visualização de semelhanças entre amostras ou objetos representados por pontos em espaço com dimensão maior que três, no qual a representação de gráficos convencionais não é possível. Existem muitas maneiras de procurar agrupamentos no espaço n -dimensional. A maneira matematicamente mais simples consiste em agrupar os pares de pontos que estão mais próximos, usando a distância Euclidiana, e substituí-los por um novo ponto localizado na metade da distância entre eles. Distância Euclidiana é medida mais comumente usada na

similaridade entre dois objetos. Essencialmente, é uma medida do comprimento de um seguimento de uma reta desenhada entre dois objetos, quando representados graficamente. A distância Euclidiana entre dois pontos n e m é definida como:

$$D_{nm} = \sqrt{\sum_{j=1}^j (x_{nj} - x_{mj})^2}, \quad (5)$$

Onde j é o número total de variáveis (MASSART, 1988).

Este procedimento, quando repetido até que todos os pontos sejam agrupados em um só ponto, leva à construção do dendograma, onde, no eixo horizontal são colocadas as amostras e, no eixo vertical, o índice de similaridade, s_{nm} , entre os pontos n e m , calculado segundo a seguinte expressão:

$$s_{nm} = \left[1 - \left(\frac{d_{nm}}{d_{máx}} \right) \right], \quad (6)$$

onde d_{nm} é a distância entre os pontos n e m e $d_{máx}$ é a distância máxima entre qualquer par de pontos do conjunto de dados que estão sendo analisados (MASSART, 1988; MOITA, 1998).

Os dendogramas, portanto, consistem em diagramas que representam a similaridade entre pares de amostras (ou grupo de amostras) numa escala que vai de um (identidade) a zero (nenhuma similaridade) (ANDERSON, 2009), ou através de uma escala da distância Euclidiana (0 a 25).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar vinhos da região sul do Brasil, principalmente os vinhos tintos, sendo que mais especialmente os das variedades comuns Isabel e Bordô, quanto aos teores de resveratrol de seus dois isômeros (cis-resveratrol e trans-resveratrol), à capacidade antioxidante, ao pH e à acidez titulável.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Empregar a técnica de HPLC-PDA para análise do antioxidante resveratrol com seus dois isômeros de cultivares comuns (*Vitis labrusca*) a partir de metodologia descrita na literatura para uvas e vinhos de variedades *Vitis vinifera* (SOUTO et al., 1999).

Determinar quantitativamente a acidez titulável através de titulação potenciométrica, o pH através de leitura direta em potenciômetro e a capacidade antioxidante. Aplicar o método de seqüestro de radicais livres do DPPH, em vinhos de 'Isabel' e 'Bordô', devido a pouca descrição destas cultivares na literatura.

Empregar análise estatística multivariada com componentes principais e similaridade para verificar possível correlação entre as variáveis: capacidade antioxidante, teores de resveratrol, pH e acidez.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS DE VINHO

As 65 amostras de vinhos tintos de distintas marcas e de diferentes cultivares de *Vitis vinifera L.* (Cabernet Sauvignon, Merlot, Syrah e Carménère) e *Vitis labrusca L.* uvas comuns das variedades (Isabel e Bordô) foram provenientes da Região Sul do Brasil, de diversas localidades do Rio Grande do Sul (Vale dos Vinhedos) e Paraná (sul e norte), 41 das quais foram adquiridas no comércio de Londrina em 2008 e coletadas na Fenavinho de Bento Gonçalves, em fevereiro de 2009. As outras 24 amostras de *Vitis labrusca L.* especificamente da cultivar Bordô foram coletadas pelos técnicos da Emater no Paraná (oeste e sudoeste) em julho de 2010. As amostras, após a abertura das garrafas, foram separadas em alíquotas para as diferentes análises e conservadas a -12°C . As amostras para as análises de capacidade antioxidante, trans e cis-resveratrol, foram filtradas em membrana $0,22\ \mu\text{m}$ de diâmetro de poro de composição éster de celulose, SS[®].

4.2 REAGENTES

A água ultrapura foi obtida do sistema de purificação Milli-Q[®] (Millipore, Milford, MA, EUA). Os eluentes utilizados foram todos de grau HPLC e os solventes grau p.a.

O padrão do trans-resveratrol (99% - Sigma, Saint Louis, EUA) foi utilizado para a quantificação a partir da curva de calibração analítica de 1,0; 3,0; 5,0; 8,0 e 10,0 mg L^{-1} . O padrão do isômero cis-resveratrol foi obtido pela exposição do padrão de trans-resveratrol à radiação de lâmpada de tungstênio de 60 W por 24 horas a uma temperatura de 38°C , com conversão de 71,21%. A curva de calibração do cis-resveratrol foi de 0,72; 2,13; 3,56; 5,67 e 7,12 mg L^{-1} .

O padrão do TROLOX (Sigma, Saint Louis, EUA) foi utilizado para a quantificação a partir da curva de calibração analítica de 0,1116; 0,2232; 0,3348; 0,4464 e 0,558 mmol L^{-1} .

4.3 METODOLOGIAS ANALÍTICAS

4.3.1 Análise de Resveratrol por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Arranjo de Diodo (HPLC-PDA)

O resveratrol foi quantificado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou do inglês 'HPLC') de acordo com Souto et. al. (2001) com adaptações.

O sistema de HPLC consistiu de cromatógrafo líquido Alliance e-2695 (Waters, Milford, MA, EUA), composto por bomba quaternária com degaseificador, injetor automático acoplado a detector de arranjo de diodo UV/VIS-PDA 2998 por varredura ajustada de 200 a 600 nm, selecionando um comprimento de onda fixo em 306 nm. A fase móvel foi uma mistura de acetonitrila:água 25:75 (v/v), com pH da solução ajustado para 3,10 usando H₃PO₄ concentrado (Nuclear, São Paulo, Brasil) e acetonitrila (Fisher Scientific, USA). A eluição foi isocrática a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹ com volume de injeção de 20,0 µL. Utilizou-se uma pré-coluna C-18 (X-Terra[®]) e uma coluna C-18 (X-Terra[®], 250 x 4,6 mm, 5 µm, Waters). Todas as análises foram feitas em temperatura controlada de 4°C no injetor para as amostras e 25°C para a coluna, com um tempo de corrida de 30 min. Em seguida os dados foram adquiridos pelo *software* Empower 2.0. As amostras foram diluídas 6 vezes na fase móvel, filtradas em membrana 0,22 µm (éster de celulose SS[®]) e injetadas no sistema cromatográfico.

4.3.2 Análise e Quantificação de TROLOX por Seqüestro de Radicais Livres para Determinação da Capacidade Antioxidante

O TROLOX foi quantificado pelo método de radicais livres de acordo com Brand-Williams *et al.* (1995) com adaptações.

No método empregou-se o espectrofotômetro UVmini-1240 (Shimadzu, Kyoto, Japão) pré-setado em comprimento de onda de 515 nm e cubetas de acrílico com caminho óptico de 45 mm (Plastibrand, Alemanha). As amostras de vinho foram diluídas (1:10) com metanol (Fmaia, Brasil) e 100 mL de cada uma destas diluições foram adicionados a 2,9 mL de dissolução metanólica do radical DPPH (6.10⁻⁵ mol L⁻¹) (Sigma, Saint Louis, EUA), para garantir que

estivessem dentro da faixa linear de trabalho estabelecida de 0,11 à 0,56 mmol L⁻¹. Após 25 minutos a porcentagem de diminuição da absorbância a 515 nm foi medida e quantificada, sendo que o cálculo teve como padrão a medida da atividade antioxidante equivalente de TROLOX (TEAC em inglês 'Trolox Equivalent Antioxidant Activity').

4.3.3 Padronização do Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹

A padronização foi feita através da titulação de 20,0 mL NaOH 0,1 mol L⁻¹ com 20,0 mL biftalato de potássio 0,1 mol L⁻¹, utilizando-se fenolftaleína como indicador.

4.3.4 Determinação da Acidez Titulável por Volumetria Potenciométrica e pH

O método envolveu a utilização do pHmetro/ionmeter (Metrohm, Herisau, Suíça) com eletrodo combinado de vidro previamente calibrado em 4,0 e 7,0 e a pesagem das amostras de vinho em uma balança analítica (Shimadzu, Kyoto, Japan, AX-200). Cada amostra foi pesada entre 9,9 a 10,1 g utilizando-se uma pipeta graduada de 10 mL (Vidrolabor, Brasil) em erlenmeyers de 250 mL (Vidrolabor, Brasil), as quais foram diluídas com 100 mL de água destilada. Com agitação magnética, utilizou-se o pHmetro para a medição de variação do pH através da adição de NaOH 0,1 mol L⁻¹ padronizado nas amostras até uma faixa de pH (8,2-8,4).

O cálculo da acidez titulável foi feito pela Equação 7.

$$\frac{v \times f_c \times 10}{P} = \text{acidez em mL de solução normal, \% (v/m)} \quad (7)$$

v = mL da solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ utilizados na titulação

f_c = fator de correção da solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹

P = gramas da amostra

4.3.5 Análise Estatística

O *software* estatístico SPSS foi utilizado para correlação dos dados de capacidade antioxidante, concentração de trans-resveratrol e cis-resveratrol, das 41 amostras do Paraná (sul e norte) e Rio Grande do Sul (Vale dos Vinhedos), e correlação dos dados de capacidade antioxidante, concentração de trans-resveratrol, pH e acidez titulável das 24 amostras do Paraná (oeste e sudoeste).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados cromatográficos de trans e cis-resveratrol, os espectrofotométricos da capacidade antioxidante, potenciométricos de pH e acidez titulável, obtidos para as análises das 65 amostras da Região Sul do Brasil, estão apresentados em Tabelas e Figuras, separados por amostras do Rio Grande do Sul e Paraná (sul e norte) safra 2008 e 2009 e coletadas no Paraná (oeste e sudoeste) safra 2010.

Os teores de trans e cis-resveratrol dos 41 vinhos do RS (Vale dos Vinhedos) e PR (sul e norte) (Tabela 2) e dos 24 vinhos do PR (oeste e sudoeste) (Tabela 3) foram quantificados por HPLC pela comparação com as áreas dos picos utilizando padrões externos, onde a identificação do trans e cis foram confirmadas pela observação das bandas características dos espectros fornecidos pela varredura do arranjo de diodo, conforme Figura 19, e os resultados estão demonstrados nas Figuras 20 (A) e 20 (B) e 21.

Os resultados das análises da capacidade antioxidante das 41 amostras do Rio Grande do Sul (Vale dos Vinhedos) e do Paraná (sul e norte) (Tabela 4) e das 24 amostras do Paraná (oeste e sudoeste) (Tabela 5) estão mostrados nas Figuras 22 (A) e (B).

Os resultados de pH e acidez titulável para as 24 amostras do oeste e sudoeste do Paraná estão apresentados na Tabela 5 e nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

Os gráficos de análise multivariada, componentes principais e dendogramas de análise hierárquica das variáveis e amostras estão apresentados nas Figuras 25, 26 e 27 para as 41 amostras do Paraná e Rio Grande do Sul, e nas Figuras 28, 29 e 30 para as 24 amostras do Paraná.

5.1 RESVERATROL (TRANS-RESVERATROL E CIS-RESVERATROL)

Tabela 2 – Teores de trans-resveratrol e cis-resveratrol médios para as 41 amostras de vinhos tinto analisadas da Região Sul (RS- Vale dos Vinhedos e PR - sul e norte), realizadas em duplicata

Amostra nº	Estado	Especificação de Variedade/Tipo	Safra	Trans-Resveratrol (mg L ⁻¹)± d.p.	Cis-Resveratrol (mg L ⁻¹)± d.p.
1	RS	Isabel	2008	2,27±0,00	n.d.
2	RS	Merlot	2008	2,20±0,00	n.d.
3	RS	Isabel	2008	9,39±0,02	n.d.
4	RS	Isabel	2008	3,29±0,02	n.d.
5	RS	Cabernet Sauvignon	2008	2,77±0,22	n.d.
6	RS	Merlot	2008	5,50±0,01	n.d.
7	RS	Carménère	2008	0,93±0,00	n.d.
8	RS	Cabernet Sauvignon	2008	1,62±0,00	n.d.
9	RS	Merlot	2008	2,51±0,00	n.d.
10	RS	Isabel	2008	2,95±0,00	n.d.
11	RS	Isabel	2008	2,55±0,00	n.d.
12	RS	Isabel	2008	2,96±0,01	n.d.
13	RS	Isabel	2008	2,96±0,01	n.d.
14	RS	Tannat Varietal	2008	2,84±0,01	n.d.
15	RS	Cabernet Sauvignon	2007	1,87±0,01	5,91±0,00
16	RS	Cabernet S. Premium	2005	3,88±0,00	n.d.
17	RS	Merlot	2008	2,17±0,01	n.d.
18	RS	Carménère	2008	1,56±0,00	n.d.
19	RS	Carbenet Sauvignon	2007	3,39±0,01	n.d.
20	RS	Tinto Suave	2007	1,73±0,00	5,62±0,20
21	RS	Seleção Tinto	2007	2,28±0,01	n.d.
22	RS	Syrah	2007	2,70±0,00	n.d.
23	PR	Bordô	2008	4,11±0,00	n.d.
24	RS	Tinto de mesa seco	2009	3,73±0,02	9,44±0,05
25	PR	Bordô	2008	6,89±0,01	3,95±0,04
26	PR	Bordô Tinto suave	2008	7,10±0,05	6,89±0,04
27	PR	Isabel	2008	5,99±0,06	14,50±0,03
28	PR	Isabel	2008	5,51±0,01	6,54±0,02
29	PR	Isabel	2008	4,33±0,08	n.d.
30	PR	Merlot	2007	4,41±0,04	n.d.
31	PR	Cabernet Sauvignon	2008	3,44±0,08	n.d.
32	PR	Cabernet Sauvignon	2008	1,20±0,00	n.d.
33	RS	Merlot	2008	2,79±0,00	n.d.
34	RS	Varietal Cabernet	2006	2,43±0,00	n.d.
35	RS	Cabernet Sauvignon	2008	1,75±0,01	n.d.
36	RS	Cabernet Sauvignon	2008	3,26±0,02	n.d.
37	RS	Cabernet Sauvignon	2008	3,45±0,02	n.d.
38	RS	Merlot	2008	n.d.	n.d.
39	RS	Tinto suave de mesa	2009	5,25±0,01	9,97±0,01
40	RS	Cabernet tinto demi-sec	2008	1,53±0,00	7,04±0,06
41	RS	tinto seco	2008	n.d.	n.d.

n.d.: não detectável

d.p.: desvio padrão

Tabela 3 – Média dos valores de trans-resveratrol e cis-resveratrol determinados nas 24 amostras de vinho tinto da variedade Bordô coletadas em 2010 no oeste e sudoeste do Estado do Paraná, realizadas em duplicata

<i>Amostra nº</i>	<i>Região</i>	<i>Trans-Resveratrol (mg L⁻¹)± d.p</i>	<i>Cis-Resveratrol (mg L⁻¹)± d.p</i>
1	oeste	1,27±0,00	n.d.
2	oeste	2,84±0,03	n.d.
3	oeste	4,28±0,07	n.d.
4	oeste	2,27±0,00	n.d.
5	oeste	1,33±0,00	n.d.
6	oeste	0,80±0,00	n.d.
7	oeste	6,61±0,07	n.d.
8	oeste	9,11±0,01	n.d.
9	oeste	1,18±0,00	n.d.
10	oeste	2,41±0,03	n.d.
11	oeste	9,74±0,04	n.d.
12	oeste	3,96±0,04	n.d.
13	sudoeste	0,96±0,00	n.d.
14	sudoeste	6,44±0,02	n.d.
15	sudoeste	n.d.	n.d.
16	sudoeste	2,31±0,06	n.d.
17	sudoeste	2,37±0,01	n.d.
18	sudoeste	n.d.	n.d.
19	sudoeste	n.d.	n.d.
20	sudoeste	16,4±0,04	n.d.
21	sudoeste	13,5±0,08	n.d.
22	sudoeste	1,00±0,00	n.d.
23	sudoeste	6,18±0,02	n.d.
24	sudoeste	1,59±0,01	n.d.

n.d.: não detectável d.p.: desvio padrão

Figura 19 – Cromatograma do padrão de trans e cis-resveratrol com seus respectivos espectros UV-VIS.

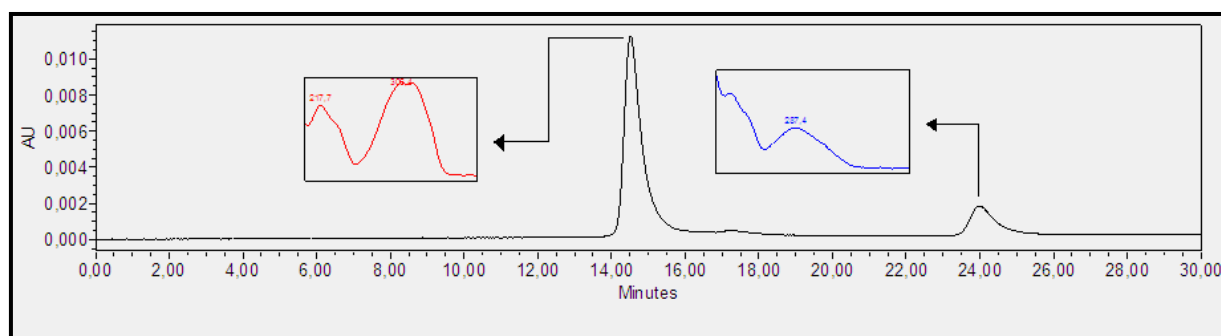


Figura 20 – Concentração média do trans-resveratrol (A) e do cis-resveratrol (B) das 41 amostras analisadas em duplicata, oriundas do Rio Grande do Sul e Paraná (sul e norte).

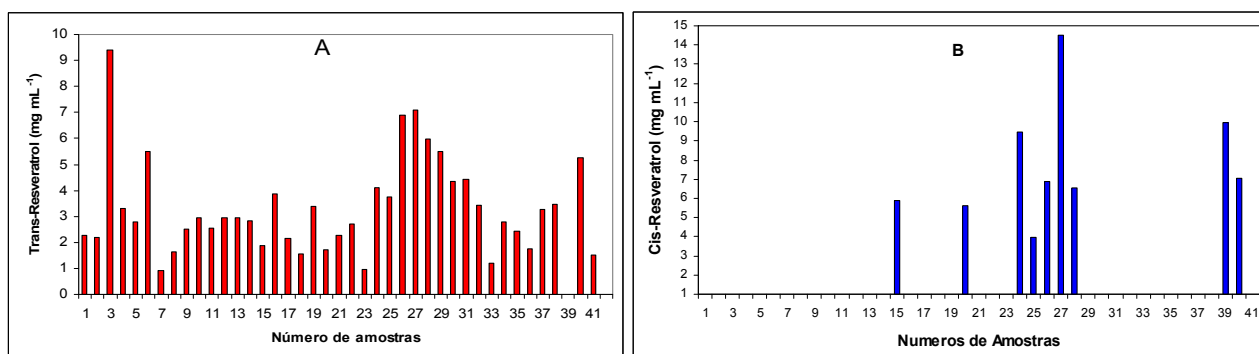
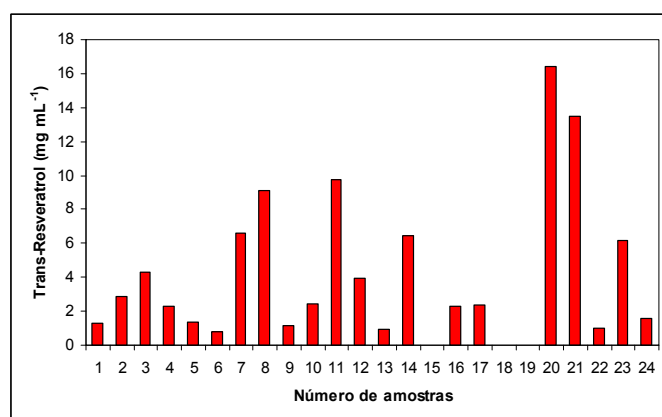


Figura 21 – Concentração média do trans-resveratrol das 24 amostras analisadas em duplicata, oriundas do Paraná (oeste e sudoeste) da variedade Bordô.



Observa-se pela Tabela 2 e Figura 20 (A) que o trans-resveratrol para as amostras do Rio Grande do Sul e Paraná (sul e norte) não foi detectado apenas para duas amostras, 38 e 41, talvez devido a técnicas de vinificação e armazenagem.

Das amostras que apresentaram quantificação, os teores variaram desde 0,93 até o maior de 9,39 mg L⁻¹, apresentando um valor médio de 3,21 mg L⁻¹ considerando o total da amostragem. Os teores de cis-resveratrol Figura 20 (B), para as mesmas amostras, não foi detectável em 32 amostras, apresentando para as quantificáveis, um valor mínimo de 3,95 até um máximo de 14,50 mg L⁻¹, com um valor médio de 1,70 mg L⁻¹, também considerando o total das 41 amostras.

Já os teores de trans e cis-resveratrol, determinados para as 24 amostras de vinhos tinto oriundas do oeste e sudoeste do Paraná (Tabela 3 e Figura

21), mostraram que as concentrações de trans não foram detectáveis para 3 amostras. Para as quantificáveis o teor médio foi de $4,02 \text{ mg L}^{-1}$, variando de $0,80$ a $16,40 \text{ mg L}^{-1}$. Contudo, o cis-resveratrol não foi detectado para nenhuma destas amostras. Considerando que o isômero cis é instável, eventuais técnicas de vinificação podem ter afetado, ou condições de luminosidade, as quais as amostras podem ter sido expostas (SOUTO, 2001).

Portanto, comparando-se os valores médios de trans-resveratrol determinados para os vinhos brasileiros, em relação ao de outros países citados na literatura, como $0,157 \text{ mg L}^{-1}$ para os vinhos do Japão; $0,77 \text{ mg L}^{-1}$ do Canadá; $0,873 \text{ mg L}^{-1}$ da Grécia; $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ de Portugal; $1,21 \text{ mg L}^{-1}$ do Chile / Argentina e $2,46 \text{ mg L}^{-1}$ da Califórnia (EUA), verificou-se que os valores de concentração deste estudo são mais elevados. Os resultados de trans-resveratrol deste estudo também foram superiores aos encontrados por Souto et al. (1999) com média de $2,57$ e máximo $5,75 \text{ mg L}^{-1}$. Comparando-se somente os teores da variedade Cabernet Sauvignon, os valores encontrados neste estudo foram de $1,67$ a $3,88 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto os descrito por Souto foram de $0,82 \text{ mg L}^{-1}$ a $3,57 \text{ mg L}^{-1}$.

5.2 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

Tabela 4 – Capacidade antioxidante média para as 41 amostras de vinhos tinto analisadas da Região Sul (RS- vale dos vinhedos e PR - sul e norte) realizadas em duplicata

<i>Amostra nº</i>	<i>Estado</i>	<i>Especificação de Variedade/Tipo</i>	<i>Safra</i>	<i>Capacidade Antioxidante (mmol L⁻¹)± d.p.</i>
1	RS	Isabel	2008	4,14±0,01
2	RS	Merlot	2008	3,05±0,00
3	RS	Isabel	2008	4,09±0,00
4	RS	Isabel	2008	5,38±0,00
5	RS	Cabernet Sauvignon	2008	5,43±0,00
6	RS	Merlot	2008	5,18±0,01
7	RS	Carménère	2008	4,97±0,00
8	RS	Cabernet Sauvignon	2008	5,06±0,00
9	RS	Merlot	2008	4,65±0,00
10	RS	Isabel	2008	4,22±0,00
11	RS	Isabel	2008	3,26±0,03
12	RS	Isabel	2008	5,11±0,00
13	RS	Isabel	2008	4,74±0,01
14	RS	Tannat Varietal	2008	5,70±0,00
15	RS	Cabernet Sauvignon	2007	4,94±0,02
16	RS	Cabernet S.Premium	2005	5,75±0,01
17	RS	Merlot	2008	5,36±0,00
18	RS	Carménère	2008	5,36±0,00
19	RS	Carbenet Sauvignon	2007	5,07±0,00
20	RS	Tinto Suave	2007	5,71±0,00
21	RS	Seleção Tinto	2007	5,17±0,00
22	RS	Syrah	2007	5,13±0,00
23	PR	Bordô	2008	5,25±0,01
24	RS	Tinto de mesa seco	2009	4,78±0,02
25	PR	Bordô	2008	5,25±0,00
26	PR	Bordô Tinto suave	2008	4,21±0,02
27	PR	Isabel	2008	4,19±0,01
28	PR	Isabel	2008	4,52±0,00
29	PR	Isabel	2008	4,53±0,00
30	PR	Merlot	2007	5,18±0,01
31	PR	Cabernet Sauvignon	2008	5,12±0,01
32	PR	Cabernet Sauvignon	2008	5,06±0,01
33	RS	Merlot	2008	4,77±0,01
34	RS	Varietal Cabernet	2006	5,21±0,01
35	RS	Cabernet Sauvignon	2008	4,91±0,01
36	RS	Cabernet Sauvignon	2008	4,10±0,01
37	RS	Cabernet Sauvignon	2008	5,22±0,00
38	RS	Merlot	2008	5,20±0,01
39	RS	Tinto suave de mesa	2009	3,62±0,01
40	RS	Cabernet tinto demi-sec	2008	4,95±0,00
41	RS	tinto seco	2008	3,90±0,01

n.d.: não detectável

d.p.: desvio padrão

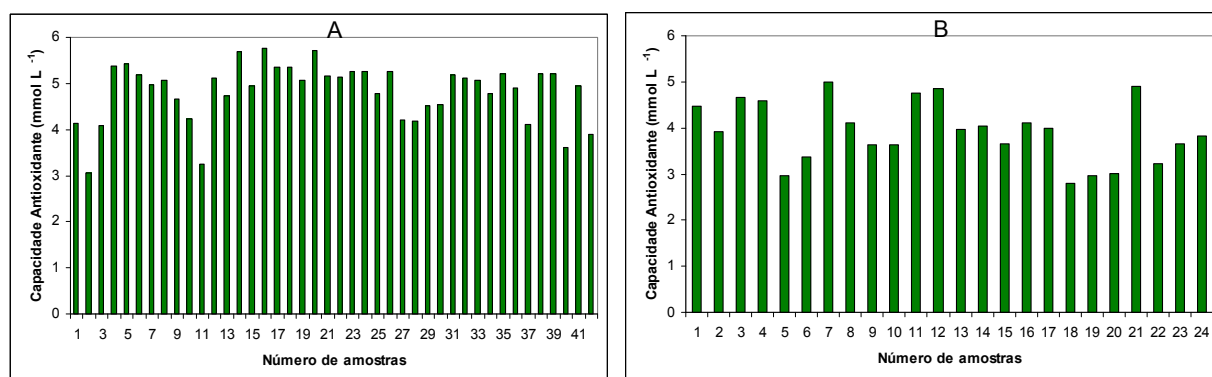
Tabela 5 – Média dos valores de capacidade antioxidante determinados nas 24 amostras de vinho tinto da variedade Bordô coletadas em 2010 no oeste e sudoeste do Estado do Paraná, realizadas em duplicata

<i>Amostra n°</i>	<i>Região</i>	<i>Capacidade Antioxidante (mmol L⁻¹) ± d.p.</i>
1	oeste	4,47±0,00
2	oeste	3,92±0,00
3	oeste	4,66±0,00
4	oeste	4,60±0,02
5	oeste	2,97±0,03
6	oeste	3,36±0,02
7	oeste	4,99±0,00
8	oeste	4,12±0,03
9	oeste	3,63±0,01
10	oeste	3,64±0,00
11	oeste	4,75±0,00
12	oeste	4,86±0,02
13	sudoeste	3,96±0,01
14	sudoeste	4,05±0,02
15	sudoeste	3,65±0,02
16	sudoeste	4,12±0,02
17	sudoeste	4,00±0,00
18	sudoeste	2,79±0,00
19	sudoeste	2,97±0,00
20	sudoeste	3,02±0,01
21	sudoeste	4,89±0,00
22	sudoeste	3,22±0,00
23	sudoeste	3,66±0,01
24	sudoeste	3,82±0,02

n.d.: não detectável

d.p.: desvio padrão

Figura 22 – Concentração média da capacidade antioxidante das amostras realizadas em duplicata oriundas do Rio Grande do Sul e Paraná (sul e norte) **(A)** e provenientes do Paraná (oeste e sudoeste) **(B)**.



Os valores de capacidade antioxidante referem-se a todos os compostos antioxidantes das amostras de vinho. Considerando que o método de DPPH não é específico para detecção somente de resveratrol, isto poderia explicar o fato de apesar dos vinhos brasileiros analisados, apresentarem teores de

antioxidantes bastante similares, com valores para a capacidade antioxidante não tão expressivos, ainda assim, seus teores de resveratrol foram variáveis, em sua maioria com quantidades elevadas.

Com base nestes resultados encontrados (Tabela 4 e 5) pode-se confirmar que os vinhos comercializados na região do Vale dos Vinhedos (RS), sul e norte (PR) e oeste e sudoeste (PR) apresentam antioxidantes, os quais atuam no organismo como agentes inibidores de espécies reativas. A proteção biológica fornecida por esses compostos contra os efeitos danosos causados pelas oxidações são destacadas pela sua capacidade de reduzir espécies pró-oxidativas ou reativas de significância patológica. Desta forma, a ingestão de determinadas quantidades destes compostos pode trazer benefícios fisiológicos ao indivíduo quando leva-se em consideração a neutralização de radicais livres gerados, impedindo assim o ataque sobre os lipídios, aminoácidos, ácidos graxos poliinsaturados e bases do DNA, evitando a ocorrência de lesões e da integridade celular (SANTOS et al, 2004).

Observando-se os dados da Tabela 4 e 5 e da Figura 22 (A) e (B), nota-se que a variação total da capacidade antioxidante foi de 2,79 a 5,75 mmol L⁻¹ com valor médio de 4,51 mmol L⁻¹. Estes valores foram compatíveis com os descritos na literatura para vinhos brasileiros de variedades não *vitis* viníferas analisados pelo mesmo método (NIXDORF *et al.*, 2010). Observa-se ainda, que não houve diferenças significativas entre as quantidades encontradas para as variedades *vitis viníferas* em relação às *vitis labruscas* (não viníferas), apresentando capacidades antioxidantes similares.

Os teores descritos por Campos et al. (1996) para a capacidade antioxidante de vinhos chilenos das variedades Merlot, Pinot e Cabernet Sauvignon, foi em média de 16,03 mmol L⁻¹, entre 13,90 e 18,00 mmol L⁻¹, o que representaria, que os valores para os vinhos brasileiros analisados neste trabalho, teriam concentrações bem menores de antioxidantes. No entanto, é importante ressaltar, que os dados obtidos pelos autores empregaram um método diferente para avaliar a capacidade antioxidante, utilizando o ABTS com o equivalente em TROLOX, o que inviabiliza a comparação direta, por falta de correlação.

É preciso considerar ainda que, a variação da concentração dos antioxidantes nas amostras está relacionada às condições de cultivo das uvas, pois um aumento da temperatura ambiente diminui a concentração dos mesmos nos

cachos da uva, enquanto, o aumento da luminosidade está relacionado ao aumento dos teores dos mesmos (CRIPPEN; MORRISON, 1986). Portanto, os processos de fabricação dos vinhos são em consequência alterados, uma vez que a matéria-prima utilizada por parte das indústrias sofre grande variação, em função da variabilidade das culturas de uvas.

Estas razões, explicam em parte, essa diferença de resultados das análises, mas estão de acordo com dados encontrados em outros artigos (CARBONNEAU, 1991; SOTTILE et al, 1991; RIZZON & MIELE, 2001) com valores próximos aos de Manfroi et al. (2006).

5.3 PH E ACIDEZ TITULÁVEL

Tabela 6 – Média dos valores de pH e Acidez Titulável determinados nas 24 amostras de vinho tinto da variedade Bordô coletadas em 2010 no oeste e sudoeste do Estado do Paraná, realizadas em duplicata.

<i>Amostra n^o</i>	<i>Região</i>	<i>pH</i>	<i>Acidez Titulável (meq mL⁻¹) ± d.p.</i>
1	oeste	3,07	1,42±0,07
2	oeste	3,19	1,01±0,01
3	oeste	3,30	0,86±0,04
4	oeste	3,04	1,19±0,04
5	oeste	3,10	1,31±0,02
6	oeste	2,91	1,57±0,05
7	oeste	3,34	0,83±0,02
8	oeste	3,18	1,05±0,06
9	oeste	2,88	1,29±0,06
10	oeste	3,15	0,98±0,09
11	oeste	3,34	0,99±0,00
12	oeste	3,45	0,88±0,02
13	sudoeste	3,29	1,01±0,04
14	sudoeste	3,22	1,17±0,01
15	sudoeste	3,26	1,16±0,02
16	sudoeste	3,28	0,92±0,03
17	sudoeste	3,28	1,02±0,01
18	sudoeste	3,32	1,15±0,05
19	sudoeste	3,26	1,29±0,01
20	sudoeste	3,13	1,03±0,02
21	sudoeste	3,30	0,98±0,01
22	sudoeste	3,23	0,99±0,01
23	sudoeste	3,44	0,99±0,01
24	sudoeste	3,24	1,00±0,01

n.d.: não detectável, d.p.: desvio padrão

Figura 23 – Valores de pH das amostras oriundas do Paraná (oeste e sudoeste).

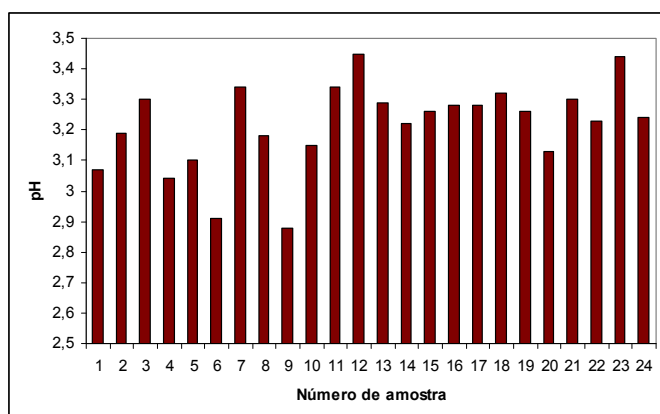
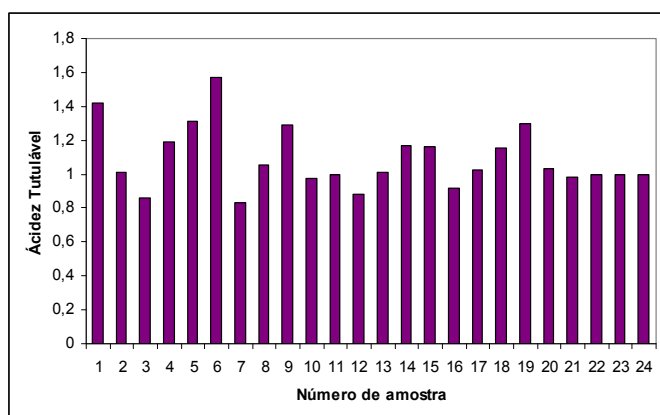


Figura 24 – Valores médios de acidez titulável das amostras analisadas em duplicata oriundas do Paraná (oeste e sudoeste).



Observando-se a Tabela 6 e Figura 23, nota-se que os valores de pH das 24 amostras do oeste e sudoeste do Paraná, tiveram uma pequena variação, apresentando um valor médio de 3,22, valor similar ao descrito na literatura para a uva Isabel (*Vitis labrusca*) (RIZZON e MIELE, 2002).

Considerando que os valores da acidez titulável variaram de 0,83 a 1,57, com uma média de 1,09 meq mL⁻¹, os quais podem ser vistos na Figura 24, estes valores estão próximos quando comparados com estudos de vinhos provenientes das variedades de uva Isabel (*Vitis labrusca*), Cabernet Sauvignon e Cabernet Franc da Embrapa, cujo valor médio foi de 0,80 meq L⁻¹. (RIZZON e MIELE, 2002).

Os valores de pH e acidez titulável estão compatíveis com a legislação brasileira para vinhos tintos Lei 7.628 de 13/11/1987, na qual se considera

que vinhos tintos comerciais devem ter pH até 3,60 e acidez titulável até 3,00 meq L⁻¹ (UVIBRA, 2009).

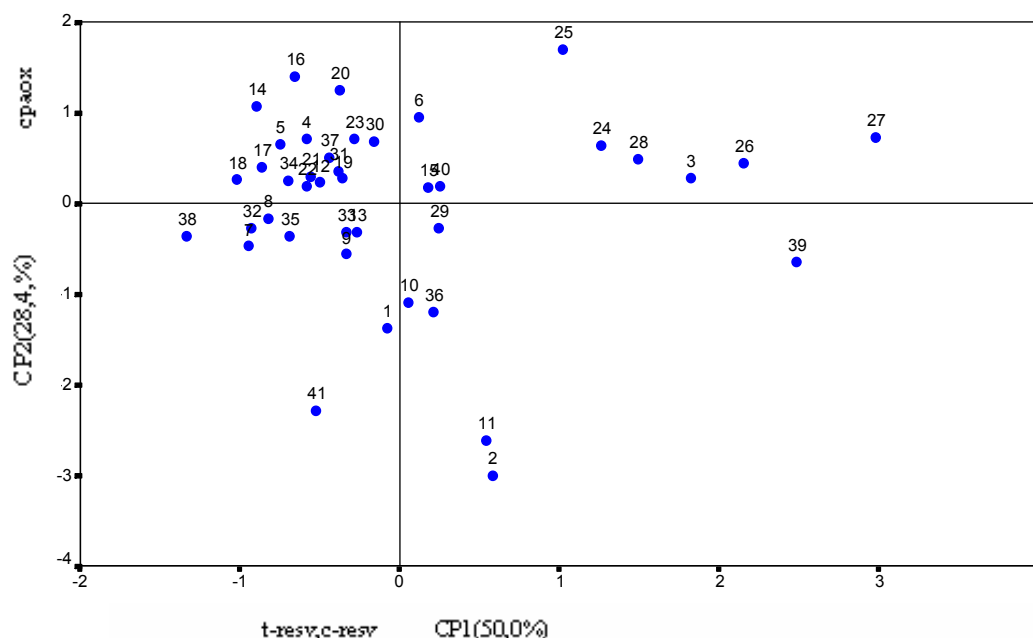
O pH é importante pelo seu efeito na cor, no sabor e na proporção entre SO₂ livre e combinado. Para que o vinho atinja níveis satisfatórios destas características, o pH deve ficar entre 3,1 e 3,6 (MANFROI, 2006).

Poucas foram as alterações encontradas neste trabalho quanto à acidez titulável, considerando que os ácidos encontrados no vinho têm origem de diversos componentes orgânicos contidos na polpa, pele e caroço da uva, que sofrem ação da glicose-oxidase (SILVA, 2004). Estes apresentaram pequena variação quando comparadas entre si, pois todas se mantiveram dentro de padrões aceitáveis pela legislação, indicando uma quantidade normal de ácidos para os vinhos em análise.

5.4 ANÁLISE MULTIVARIADA E CORRELAÇÕES ESTATÍSTICAS

Com os valores apresentados nas Tabelas 2 e 4, obtidos das 41 amostras oriundas do Rio Grande do Sul (Vale dos Vinhedos) e Paraná (norte e Sul), foram feitas correlações entre as variáveis cis-resveratrol, trans-resveratrol e capacidade antioxidante. Representados pelas CP1 e CP2, que explicaram 78,4 % da variância do conjunto de dados (Figura 25).

Figura 25 – Correlação entre a CP1 no eixo horizontal (trans-resveratrol e cis-resveratrol) e CP2 eixo vertical (capacidade antioxidante) para as 41 amostras de vinhos tinto da Região Sul (RS- vale dos vinhedos e PR - sul e norte).



A componente principal 1 (CP1) explica 50,0% da variância do conjunto de dados, com maior influência das variáveis cis-resveratrol e trans-resveratrol (Figura 25). A componente principal 2 (CP2) explicou 28,4% da variância do conjunto de dados com maior influência da capacidade antioxidante sobre as amostras acima do eixo da CP1 (Figura 25).

Analisando a projeção das (CP1) e (CP2) observou-se os seguintes parâmetros de distribuição:

- As amostras 3, 4, 5, 6, 12, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 30, 31, 34, 37, e 40 destacaram-se das demais amostras por maior influência de cis-resveratrol, trans-resveratrol e capacidade antioxidante, que por sua vez, tiveram elevada correlação entre si.
- As amostras 7, 8, 18, 32, 35, 38, 40 e 41 foram destacadas das demais amostras do conjunto de dados, devido aos menores teores de trans-resveratrol, cis-resveratrol e capacidade antioxidante.
- As amostras 4, 5, 12, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 30, 31, 34 e 37 apresentaram maior influência dos teores de cis-resveratrol, trans-resveratrol e capacidade antioxidante.

Esses fatos podem ser analisados através dos dendogramas de análise hierárquica, nos quais se confirma a semelhança entre as variáveis através do parâmetro da distância Euclidiana (Figuras 26 e 27), pelo Método de Ward.

Figura 26 – Similaridade entre as variáveis: Cis-Resveratrol, Trans-Resveratrol e Capacidade Antioxidante para as 41 amostras de vinhos tinto da Região Sul (RS- Vale dos Vinhedos e PR - sul e norte).

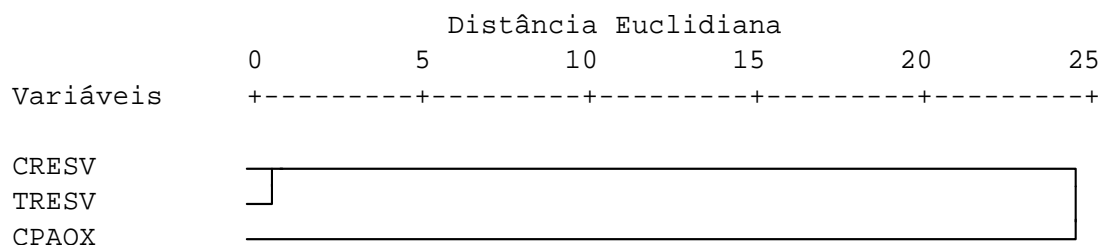
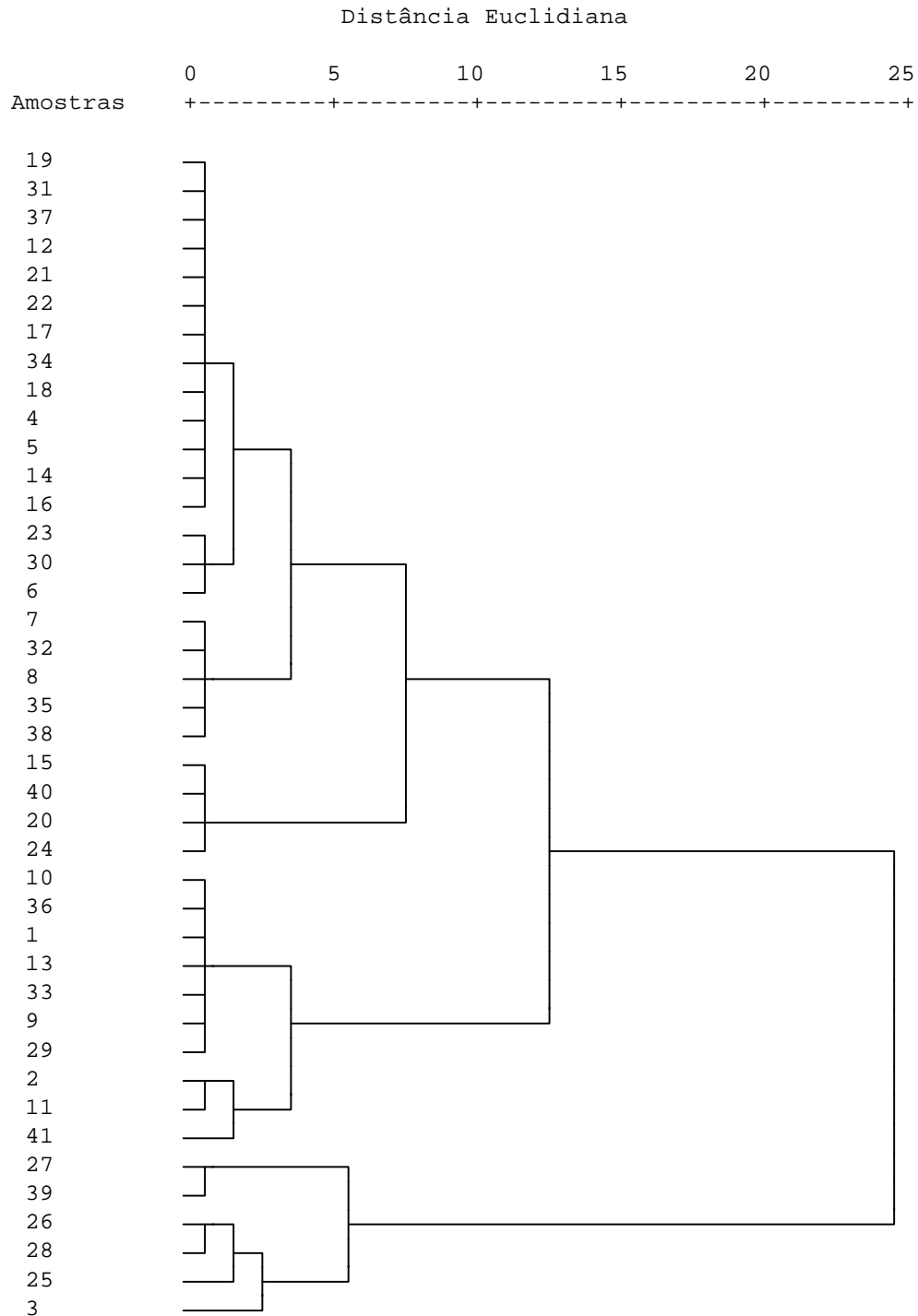


Figura 27 – Similaridade entre as amostras para as 41 amostras de vinhos tinto da Região Sul (RS- vale dos vinhedos e PR - sul e norte).



Para o dendrograma de análise hierárquica das variáveis (Figura 26), observou-se que:

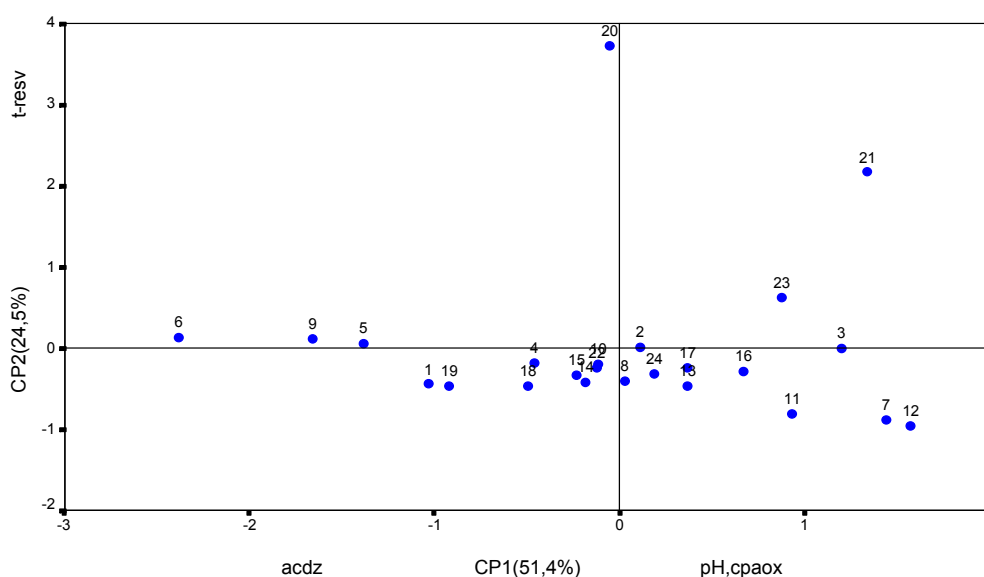
- As variáveis cis-resveratrol e trans-resveratrol apresentaram maior similaridade entre si.

- A variável capacidade antioxidante foi a que apresentou a menor similaridade com as demais variáveis, demonstrando baixa correlação com as variáveis.

O dendograma de análise hierárquica das amostras (Figura 27), apresentou um grande grupo formado pelas amostras 4, 5, 12, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 30, 31, 34 e 37, destacado pela capacidade antioxidante; apresentou pequeno grupo formado pelas amostras 7, 8, 32, 35 e 38, destacado pelo cis-resveratrol e trans-resveratrol, colocando a amostra 3 próxima ao eixo das CP1 e as amostras 25 e 41 distantes do eixo das CP1.

Com os valores apresentados nas Tabelas 3, 5 e 6, obtidos das 24 amostras oriundas do oeste e sudoeste do Paraná, foram feitas correlações entre as variáveis pH, capacidade antioxidante, acidez titulável e teores de trans-resveratrol.

Figura 28 – Correlação entre a CP1 no eixo horizontal (pH, capacidade antioxidante e acidez) e CP 2 eixo vertical (trans-resveratrol) para as 24 amostras de vinho Bordô do oeste e sudoeste do Paraná.



Observa-se na Figura 28 que boa parte das amostras está projetada sobre o eixo CP1, com destaque maior para as amostras 20, 21 e 23 acima do eixo da CP1 e para as amostras 07, 11 e 12 abaixo do eixo da CP1, demonstrando que o trans-resveratrol tem importância acentuada na dispersão das amostras 20, 21 e 23. Já as variáveis pH, capacidade antioxidante e acidez, aparecem como aquelas que interferem na maioria das amostras através do eixo da CP1.

A componente principal 1 (CP1) explica 51,4% da variância do conjunto de dados, com maior influência das variáveis pH, capacidade antioxidante e acidez (Figura 28). A componente principal 2 (CP2) explicou 24,5% da variância do conjunto de dados com maior influência do trans-resveratrol sobre as amostras 5, 6, 9, 20, 21 e 23 (Figura 28). A variável cis-resveratrol foi determinada, mas não foi considerada na avaliação estatística multivariada por apresentar valores nulos nas amostras. Juntas as componentes CP1 e CP2 explicaram em conjunto 75,9% da variabilidade dos dados (Figura 28).

Analisando a projeção das (CP1) e (CP2) observou-se os seguintes parâmetros de distribuição:

- Amostras 21 e 23 destacaram-se das demais amostras por maior influência de pH, capacidade antioxidante e trans-resveratrol, que por sua vez, tiveram elevada correlação entre si.
- Amostras 1, 4, 10, 14, 15, 18, 19 e 22 foram destacadas das demais amostras do conjunto de dados, devido aos menores teores de acidez e trans-resveratrol.
- Amostras 5, 6, 9 e 20 apresentaram maior influência dos teores de acidez e trans-resveratrol.

Esses fatos podem ser analisados através dos dendogramas de análise hierárquica, nos quais se confirma a semelhança entre as variáveis através do parâmetro da distância Euclidiana (Figuras 29 e 30), pelo Método de Ward.

Figura 29 – Similaridade entre as variáveis: Capacidade Antioxidante, pH, Trans-Resveratrol e Acidez para as 24 amostras de vinho Bordô do oeste e sudoeste do Paraná.

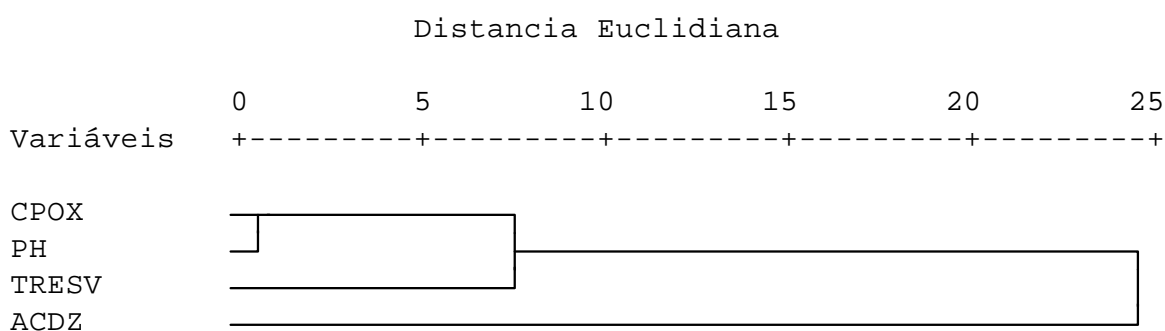
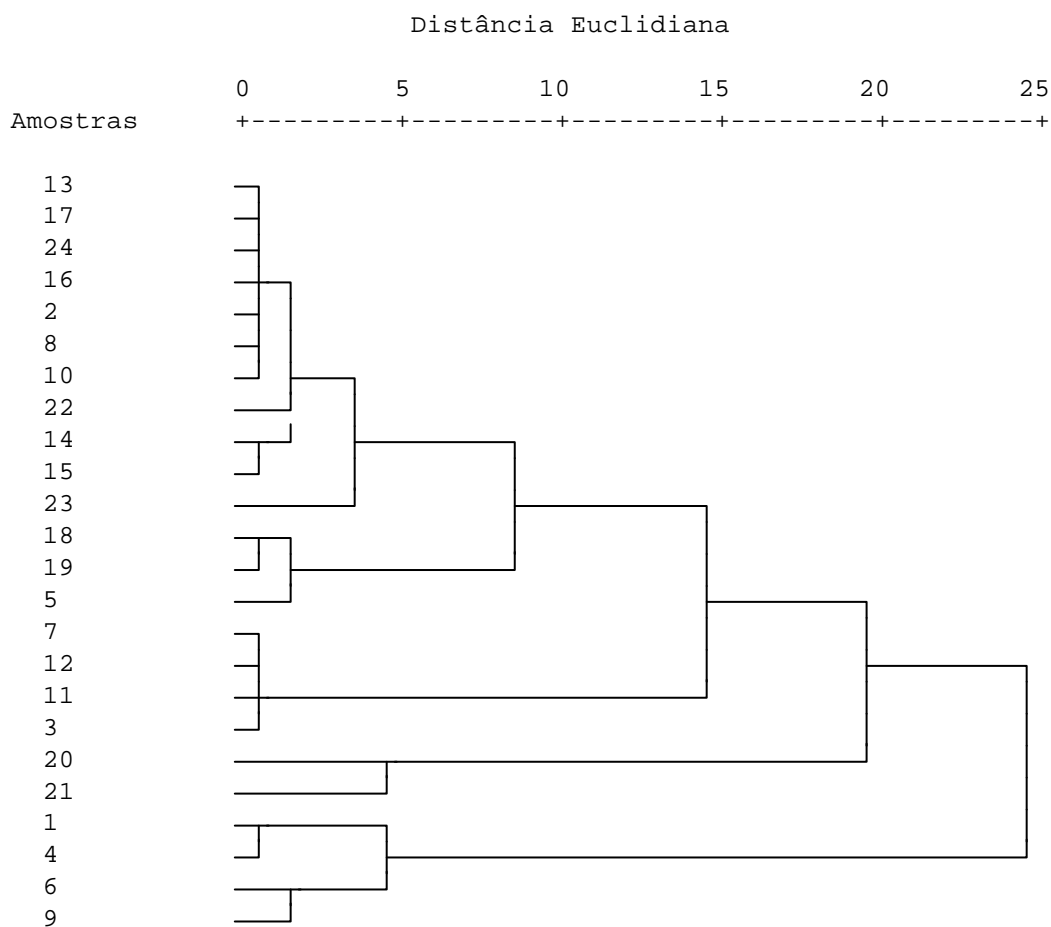


Figura 30 – Similaridade entre as amostras para as 24 amostras de vinho Bordô do oeste e sudoeste do Paraná.



Para o dendrograma de análise hierárquica das variáveis (Figura 29), observou-se:

- As variáveis pH e capacidade antioxidante apresentaram maior similaridade entre si.
- A variável trans-resveratrol apresentou similaridade com capacidade antioxidante, pH e acidez.
- A variável acidez foi a que apresentou a menor similaridade com as demais variáveis, demonstrando baixa correlação com as variáveis.

O dendrograma de análise hierárquica das amostras (Figura 30) apresentou pequenos grupos, destacados apenas para as amostras 20 e 21, colocando a amostra 23 no grande grupo, ao longo do eixo CP1. As amostras 1, 4, 6, 9 aparecem em um pequeno grupo, destacado pela acidez.

6 CONCLUSÕES

Os valores encontrados para os parâmetros de pH e acidez titulável determinados nos vinhos da Região Sul do Brasil (RS e PR), mostraram-se compatíveis com a literatura.

Apesar da maioria dos vinhos nacionais analisados não apresentar capacidade antioxidante elevada, apresentaram em sua grande maioria, teores elevados e bem superiores aos descritos para os vinhos de outros países, com destaque para a alta concentração do trans-resveratrol, benéfico à saúde.

A cultivar Isabel, do RS apresentou resultados similares de teores de trans-resveratrol, e os resultados encontrados para cultivar Isabel, PR, foram compatíveis com o encontrado na literatura.

Os teores de capacidade antioxidante das 41 amostras se mantiveram semelhantes, independentes das cultivares e da localização geográfica.

Com relação as 24 amostras do PR, cultivar Bordô, safra 2010, as amostras da região sudoeste apresentaram teores mais elevados de trans-resveratrol. A medida que as amostras tinham pH mais ácido sua concentração de antioxidantes aumentava, justificada pela variabilidade de 75,8% do conjunto destes dados.

O conjunto destes dados mostra a qualidade dos vinhos da Região Sul, com condições potenciais para seu consumo nacional, bem como, para concorrer no mercado internacional.

REFERÊNCIAS

ABE, L. T.; MOTA, R. V. da; LAJOLO, F. M.; GENOVESE, M. I. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca L.* e *Vitis vinifera L.* **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 394 - 400, abr./jun. 2007.

ABDUL-WAHAB, S. A.; BAKHEIT, C. S.; AL-ALAWI, S. M. Principal component and multiple regression analysis in modeling of ground-level ozone and factors affecting its concentrations. **Environmental Modelling & Software**, v. 20, p. 1263-1271, 2005.

ACADEMIA DO VINHO, **A história do vinho**. Belo Horizonte (MG), 2010. Disponível em: <<http://www.academiadovinho.com.br/biblioteca/historia.htm>>. Acesso em 1º fevereiro 2010.

ADEBAMOWO, C. A.; CHO, E.; SAMPSON, L.; KATAN, M. B.; SPIEGELMAN, D.; WILLETT, W. C.; HOLMES, M. D. Dietary flavonols and flavonol-rich foods intake and the risk of breast cancer. **Int. J. Cancer**, v. 114, p. 628-633, 2005.

AFONSO, J. **História do Vinho no Brasil**. São Paulo (SP), 2005. Disponível em <<http://www.sobenge.com.br/mrdev/artigos/print.asp?cod=161>>. Acesso em 1º fevereiro 2010.

AGGARWAL, B. B., SHISHODIA, S., Resveratrol in Health and Diseases, **Boca Raton**, 2006.

ALLEN, M. *Advanced Oenology*. Charles Sturt University, 1994.

ANDERSON, R. E. *Análise Multivariada de Dados*, 6 ed. Editora Bookman Companhia, 2009

ANDLAUER W.; KOLB J.; SIEBERT K.; FURST P. Assessment of resveratrol bioavailability in the perfused small intestine of the rat, **Drugs Exp. Clin. Res.**, v. 26, p. 47-55, 2000.

ANDRADE, S. J. **Propriedades farmacológicas e químicas do nutracêutico resveratrol**. 2004. 79p. Monografia (Graduação. Curso de Farmácia). Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENOLOGIA. **Resultado do IV Concurso Internacional de Vinhos do Brasil**. Disponível em <http://www.enologia.org.br/conteudo.asp?id_artigo=580&id_categoria=1&sTipo=artigo&sSecao=noticias&bSubMenu=0&blmgSecundaria=0> Acesso em 1º fevereiro 2010.

AVELLO, M.; SUWALSKY, M. Radicales libres, antioxidantes naturales y mecanismos de protección. **Atenea (Concepc.)**, v. 494, p.161-172., 2006 Disponível em: <http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S071804622006000200010&lng=es&nrm=iso>. ISSN 0718-0462. Acesso em 15 Dezembro 2010.

- ÁVILA, L. D. **Metodologias Analíticas Físico-Químicas – Laboratório de Enologia**. Apostila de Graduação do Curso Superior de Tecnologia em Viticultura e Enologia. Bento Gonçalves, 2002.
- BASLY J.P., MARRE-FOURNIER F., LE BAIL J.C., HABRIOUX G., CHULIA A.J. Estrogenic/antiestrogenic and scavenging properties of (E)- and (Z).
- BAUR, J. A.; SINCLAIR, D. A. Therapeutic potential of Resveratrol: The in vivo evidence, **Nat. Rev. Drug Discov.**, v. 5, p. 493-506, 2006.
- BEEBE, K. R. Chemometrics: a practical guide. Editora John Wiley e Sons. New York, 1998.
- BIACHI, M. L. P., ANTUNES, L. M. G. Radicais Livres e os Principais antioxidantes da dieta. **Rev. Nutr.**, Campinas, v. 12(2), maio/ago, 1999.
- BIACHI, M. L. P.; ANTUNES, L. M. G.; **Nutrition**. v. 12, 1999.
- BLASI, T. C. **Análise do Consumo e Constituintes Químicos de Vinhos Produzidos na Quarta Colônia de Imigração Italiana do Rio Grande do Sul e sua Relação com as Frações Lipídicas Sanguíneas**. 2004. 91 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia dos Alimentos) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.
- BOOYSE F.M.; PARKS D.A. Moderate wine and alcohol consumption: beneficial effects on cardiovascular disease. **Thromb. Haemost.**, v. 86, p. 517-528, 2001.
- BORS, W. Flavonoids as antioxidants: determination of radical scavenging efficiencies. **Methods Enzymol.**, v. 186, p. 343-355, 2002.
- BOYLE, P.; LANGMAN, J. S. ABC of colorectal cancers Epidemiology. **Br. Med. J.**, v. 321, p. 805-808, 2000.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensm. Wiss. Technol.**, v. 28, p. 25-30, 1995.
- BRIVIBA, K.; PAN, L.; RECHKEMMER, G. Red wine polyphenols inhibit the growth of colon carcinoma cells and modulate the activation pattern of mitogen-activated protein kinases. **J. Nutr.**, v. 132, p. 2814-2818, 2002.
- BRUNS, R. E.; FLAIGE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, São Paulo, v.8, nº 2, 1985.
- BURNS J, GARDNER PT, MATTHEWS D, DUTHIE GG, LEAN ME, CROZIER A. Extraction of phenolics and changes in antioxidant activity of red wines during vinification. **J Agric Food Chem.**, v.49, p. 5797-808, 2001.
- BURNS, J.; MULLEN, W.; LANDRAULT, N.; TEISSEDRE, P. L.; LEAN, M. E. J.; CROZIER, A., **J. Agric Food Chem.**, v. 50, p. 4096-4102, 2002.

CABRITA, M. J.; RICARDO-DA-SILVA, J.; LAUREANO, O. Os compostos polifenólicos das uvas e dos vinhos. In: I SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE VITIVINICULTURA. 2004, Lisboa. **Anais**. Lisboa: INIFAP, p. 61-102, 2004.

CAMARGO, U. A.; DIAS, M. F. 'BRS Rúbea'. Comunicado Técnico 33. **Embrapa Uva e Vinho**, 4p., jul/1999.

CAMARGO, A. A. Cadastro Vitícola do Rio Grande do Sul – 1995 a 2000. CD-ROM, Embrapa Uva e Vinho – Bento Gonçalves, 2001.

CAMARGO, U.A.. 'Isabel Precoce': Alternativa para a Vitivinicultura Brasileira, Comunicado Técnico no. 54. Bento Gonçalves: **Embrapa Uva e Vinho**, RS. Julho 2004.

CAMARGO, U. A.; MAIA, J. D. G. Sistema de Produção de Uvas Rústicas para Processamento em Regiões Tropicais do Brasil. **Sistema de Produção, 9** ISSN 1678-8761 Versão Eletrônica Dez./2005.

CAMARGO, U. A.; MAIA, J. D. G.; REISCHEL, P. S. 'BRS Carmen, nova cultivar de uva tardia para suco. Comunicado Técnico 84. **Embrapa Uva e Vinho**, 4p., 2008.

CARBONNEAU, A. Conduite du vignoble et qualité du vin: des faux débats sur la densité de plantation à la "Lyriculture". **Rivista di Viticoltura e di Enologia**, v.44, n.4, p.329-333, 1991.

CARVALHO, J. C. T.; GOSMANN, G.; SCHENKEL, E. P. Compostos fenólicos simples e heterosídeos. In: SIMÕES, C. M. O; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R., (Orgs.). **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5. ed. Porto Alegre/Florianópolis: Editora da UFRGS/editora da UFSC, 2003. p.1102.

CASTELLO L., TESSITORE L., Resveratrol inhibits cell cycle progression in U937 cells. **Oncol Rep.**, v. 13(1), p.133–137, 2005.

CASTELNUOVO A., ROTONDO S., IACOVIELLO L., DONATI M.B., DE GAETANO G. Meta analysis of wine and beer consumption in relation to vascular risk. **Circulation**. v. 105, p. 2836-44, 2002.

CERDA, B., TOMÁZ-BARBERÁN, F. A., ESPÍN, J. C. Metabolism of Antioxidant and Chemopreventive Ellagittanins from Strawberries; Raspberries; Walnuts; and Oak-Aged Wine in Humans: Identification of Biomarkers and Individual Variability. **J. Agric. Food Chem**. v. 53, p. 227-235, 2005.

CHONGWOO, Y.; YOUNG, G. S.; ANITA, C.; LI, Y.; KOSMEDER, J. M.; LEE, Y. S.; HIRSCHELMAN, W. H.; PEZZUTO, J. M.; METHA, R. G.; Van BREEMEN, R. B. Human, rat and mouse metabolism of Resveratrol. **Pharmac. Res**. v. 19, p. 1907-1914, 2002.

CÓRDOVA A.C.; JACKSON L.S.; BERKE-SCHLESSEL D.W.; SUMPIO B.E. The cardiovascular protective effect of red wine. **J Am Coll Surg**, v. 3, p. 428-467, 2005.

CRIPPEN, J.R.; MORRISON, J.C. The effects of sun exposure on the phenolic content of Cabernet Sauvignon berries during development. **Amer. Journal of Enol and Vitic**, v.37, n. 4, p.243- 247, 1986.

DALLAS, C.; RICARDO DA SILVA, J. M.; LAUREANO, O. Degradation of oligomeric procyanidins and anthocyanins in a Tinta Roriz red wine during maturation. **Vitis**, v. 34, p. 51-56, 1995.

DAS D. K., MURKHERJEE D. R., Resveratrol and red wine, healthy, heart and longevity. **Heart Fail Rev.**, v.15, p. 467-477, 2010.

DAS D.K., SATO M., RAY P.S., MAULIK G., ENGELMAN R.M., BERTELLI A.A., BERTELLI A., **Drugs Exp. Clin. Res.**, v. 25, nº 2–3, p.115–120, 1999

DAVID, J. M. P.; DAVID, J. P.; SANTOS, V. L. C. S.; SANTOS, M. L. S.; MOTA, M. D. Resveratrol: Ações e Benefícios à Saúde Humana. **Diálogos & Ciência**. v. 10, p. 1-11, 2007.

DE GAETANO G.; DI CASTELNUOVO A.; DONATI M.B.; IACOVIELLO L. The mediterranean lecture: wine and thrombosis-from epidemiology to physiology and back. **Pathophysiol Haemost Thromb**, v. 33, p. 466-537, 2004.

DE LA LASTRA, C. A.; VILLEGAS, I. Resveratrol as an anti-inflammatory and anti-aging agent: Mechanisms and clinical implications, **Mol. Nutr. Food Res.**, v. 49, p. 405-430, 2005.

DELMAS D.; LANCON A.; COLIN D.; JANNIN B.; LATRUFFE N. Resveratrol as a chemopreventive agent: A promising molecule for fighting cancer, **Curr. Drug Targets**, v. 7, p. 423–442, 2006.

DI STEFANO, R.. Chemical methods in varietal characterization. **Riv. Vitic. Enol.**, v. 1, p. 51-56, 1996.

DOCHERTY, J. J.; SMITH J. S.; FU, M. M.; STORNER, T.; BOOTH, T. Effect of topically applied Resveratrol on cutaneous herpes simplex virus infections in hairless mice. **Antiviral Res.** v. 61, p. 19-26, 2004.

DONOVAN, J.L.; BELL, J. R.; KASIM-KARAKAS, S.; GERMAN, J. B.; WALZEM, R. L.; HANSEN, R. J.; WATERHOUSE, A. L. Catechin is present as metabolites in human plasma after consumption of red wine. **J. Nutr.**, v. 129, p. 1662-1668, 2005.

DUARTE – ALMEIDA J. M.; SANTOS R. J.; GENOVESE M. I.; LAJOLO F. M. Avaliação da atividade antioxidante utilizando sistema β -caroteno/ácido linoléico e método de seqüestro de radicais DPPH•. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 2, p. 446-452, abr.-jun. 2006.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias – CNPUV – Centro Nacional de Pesquisas em Uvas e Vinhos. Bento Gonçalves (RS), 2003. Disponível em:
<<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/sprod/UvasViniferasRegioesClimaTemperado/cultivar.htm>>. Acesso em 27 de dezembro de 2010.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias – CNPUV – Centro Nacional de Pesquisas em Uvas e Vinhos. Avaliação físico-química de sete cultivares de *Vitis vinifera* submetidas ao regime de dupla poda na região cafeeira de Minas gerais. In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE VITICULTURA E ENOLOGIA. 2008, Bento Gonçalves (RS). **Anais...** Bento Gonçalves, 116p., 2008.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias – CNPUV – Centro Nacional de Pesquisas em Uvas e Vinhos. Bento Gonçalves (RS), 2010. Disponível em: < <http://www.cnpuv.embrapa.br/prodserv/vitivinicultura/> >. Acesso em 27 de dezembro de 2010.

FALCÃO L. D.; GAUCHE, C.; GRIS, E.; LUIZ, M. T. B. Estabilidade das antocianinas de uvas Isabel (*Vitis labrusca* L.) em diferentes condições de armazenamento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE VITICULTURA E ENOLOGIA, 10, 2003. Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves, p 216, 2003.

FAN E.; ZHANG K.; JIANG S.; YAN C.; BAI Y. Analysis of *trans*-Resveratrol in Grapes by Micro-High Performance Liquid Chromatography. **Analytical Sciences**, v. 24, p. 1019-1023, 2008.

FAVRETTO, D., FLAMIN, R. Application of Electrospray Ionization Mass Spectrometry to the Study of Grape Antocyanins. **Am. J. En. Vitic.** v.51, n.1, p.55-64, 2000.

FERRANTI P., MAZZUCA P., PICARIELLO G., CHIANESE L., ADDEO F., Mass spectrometry in the study of anthocyanins and their derivatives: differentiation of *Vitis vinifera* and hybrid grapes by liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry and tandem mass spectrometry, **J. Mass Spectrom.** v. 40, p. 83–90, 2005.

FERREIRA, M. M. C. Multivariate QSAR. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 13, nº 6, p. 742-753, 2002.

FIORUCCI A. R., SOARES, M. H. F. B., CAVALHEIRO, E. T. G. Ácidos Orgânicos: dos primórdios da química experimental à sua presença em nosso cotidiano. **Química Nova na Escola**, v. 15 (Maio), 5p., 2002.

FLAMINI, R., TOMASI, D. The anthocyan content in berries of hybrid grape cultivars Clinton and Isabella. **Vitis**, v.39 (2), p.79-81, 2000.

FLOREANI M., NAPOLI E., QUINTIERI L., PALATINI P. Oral administration of *trans* resveratrol to guinea pigs increases cardiac DT-diaphorase and catalase activities, and protects isolated atria from menadione toxicity. **Life Sci.** v. 72, p. 2741-2750, 2003.

FRANKEL, E.N.; KANNER, J.; GERMAN, J. B.; PARKS, E.; KINSELLA, J. E. Inhibition of human low density lipoprotein by phenolic substances in red wine. **Lancet.**, v.341, p. 454-457, 1993.

FRANKEL, E.N.; WATERHOUSE, A.L.; TEISSEDRE, P.L. Principal phenolic phytochemical in selected California Wines and their antioxidant activity in inhibiting

oxidation of human low-density lipoproteins. **J. Agric. Food Chem.**, v. 43, p. 890-894, 1995.

FRÉMONT L. Biological effects of resveratrol. **Life Sci.** v. 66, p. 663-673, 2000.

GARCIA, A. S. C. **Controle de Qualidade dos Vinhos – Química Enológica – Métodos analíticos.** Instituto da Vinha e do Vinho, Lisboa, 1988. 420 p.

GARCIA, L. M. Z. **Análise exploratória do efeito do solvente na análise de metabólitos secundários das folhas de *mikania laevigata* sch. bip. por métodos quimiométricos.** 2009. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Londrina, Londrina

GAULEJAC, N.S.C.; GLORIES, Y.; VIVAS, N. Free radical scavenging effect of anthocyanins in red wines. **Food Res. Intern.**, v.32, p. 327-333, 2000.

GONZÁLEZ – PARAMÁS A. M.; ESTEBAN – RUANO S.; SANTOS – BUELGA C.; PASCUAL – TERESA S.; RIVAS – GONZALO J. C. Flavanol Content and Antioxidant Activity in Winery Byproducts. **J of Agric. and Food Chem**, v. 52, p. 234-238, 2004.

GRIGOLETTI Jr., A.; SÔNEGO, O.R. **Principais doenças fúngicas da videira no Brasil.** Bento Gonçalves: EMBRAPA-CNPUV, outubro 1993. 36p. (EMBRAPA-CNPUV. Circular Técnica, 17).

GUERRA, C. C. Evolução polifenólica longevidade e qualidade dos vinhos tintos finos. In: SEMINÁRIO FRANCO-BRESILEIRO DE VITICULTURA, ENOLOGIA E GASTRONOMIA. 1998, Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves, p. 55-65, 1998.

GUERRA, C. C.; DAUDT, C. E.; RIZZON, L. A. Evolução dos teores dos ácidos tartárico e málico durante a maturação de uvas tintas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 27, n. 3, p. 479-491, 1992.

HALLIWELL, B.; **Nutrition Reviews.** v. 52, nº 253, 1994.

HALLIWELL, B. Lipid peroxidation, antioxidants and cardiovascular disease: how should we move forward? **Cardiol. Res.**, v. 47, n. 1, p. 410-418, 2000.

HALLIWELL, B. The wanderings of a free radical. **Free Radical Biology & Medicine** v. 46, p. 531-542, 2009.

HENDRICKS, M. M. W. B. Preprocessing and exploratory analysis of chromatographic of plant extracts. **Analytica Chimica Acta**, v. 545, p. 53-54, 2005.

HEREDIA, A.; DAVIDS, C.; REDFIELD, R. Synergistic inhibition of HIV-1 in activated and resting peripheral blood mononuclear cells, monocyte-derived macrophages, and selected drug-resistant isolates with nucleoside analogues combined with a natural product, Resveratrol. **J. Acquir. Immune. Defc. Syndr.**, v. 25, p. 246-255, 2000.

HOPKE, P. K. The evolution of chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 5, p.365-377, 2003.

HOWITZ K.T., BITTERMAN K.J., COHEN H.Y., LAMMING D.W., LAVU S., WOOD J.G., ZIPKIN R.E., CHUNG P., KISIELEWSKI A., ZHANG L.L., SCHERER B., SINCLAIR D.A. Small molecule activators of sirutins extend *Saccharomyces cerevisiae* lifespan. **Nature** v. 425, n° 6954, p.191–196, 2003

HUNG L., CHEN J., HUANG S., LEE R., SU M. Cardioprotective effect of resveratrol, a natural antioxidant derived from grapes. **Cardio. Research**. v. 47, p. 549-555, 2000.

IBRAVIN, Instituto Brasileiro do Vinho. **Boletim Especial Saca Rolhas**. Bento Gonçalves (RS), 2010. Disponível em: <<http://www.ibravin.org.br/admin/UPLarquivos/220120101618262.pdf>>. Acesso em 1º fevereiro 2010.

IBRAVIN, Instituto Brasileiro do Vinho. Bento Gonçalves (RS), 2010. Disponível em: <<http://www.ibravin.org.br/cadastroviticola.php?secao=1&m2=true>>. Acesso em 10 de novembro 2010.

JANG M.; UDEANI G.O.; SLOWING K.V. Cancer chemopreventive activity of resveratrol, a natural product derived from grapes, **Science**, v. 275, p. 218-220,1997.

JANNIN B.; MENZEL, M.; BERLOT, J. P.; DELMAS, D.; LANÇON A., LATRUFFE, N. Transport of Resveratrol, a cancer chemopreventive agent, to cellular targets: plasmatic protein binding and cell up take. **Biochem. Pharmacol.** v. 68, p. 1113-1118, 2004.

JEANDET, P.; DOUILLET-BREUIL, A. C.; BESSIS, R.; DEBORD, S.; SBAGHI, M.; ADRIAN, M. Phytoalexins from the vitaceae, biosynthesis, phytoalexin gene expression in transgenic plants, antifungal activity, and metabolism. **J. Agric. Food Chem.** v. 50, p. 2731-2741, 2002.

JENSEN, J. S., WERTZ, C. F., O'NEILL, V. A., Preformulation Stability of trans-Resveratrol and trans-Resveratrol Glucoside (Piceid), **J. Agric and Food Chem.** v. 58, p. 1685 – 1690, 2010.

JOHNSON, HUGH. **A História do Vinho**. 2ª ed. Editora CMS, 2009, 256p.

KOLOUCHOVÁ – HANZLIKOVÁ, I., MELZOCH, K., FILIP, V., SMIDRKAL, J. Rapid method for resveratrol determination by HPLC with electrochemical and UV detections in wines, **Food Chemistry**. v. 87, p. 151-158, 2004.

LA TORRE G. L.; SAITTA M.; VILASI F.; PELLICANÓ T.; DUGO G. Direct determination of phenolic compounds in Sicilian wines by liquid chromatography with PDA and MS detection. **Food Chemistry**, v. 94, p. 640-650, 2006.

LAMBERT, J. D.; HONG, J.; YANG, G. Y.; LIAO, J.; YANG, C. S. Inhibition of carcinogenesis by polyphenols: Evidence from laboratory investigations. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 81, p. 284- 291, 2005.

LAPOLLI, J.N.; MELLO, L.M.R. de; TRARBACH, C.; BRENNER, G.; TEIXEIRA, A.N.; SANTIAGO, R.W.; COMIN, J.C. **A Competitividade da Vitivinicultura Brasileira:**

análise setorial e programa de ação com destaque para o Rio Grande do Sul. Porto Alegre: BANRISUL/EMBRAPA – CNPUV/SEBRAE, 1995. 200p.

LEIGHTON F.; CASANEGRA P.; MAIZ A. Alcohol, vino y factores de riesgo cardiovascular. **Boletín Ciencia, Vino y Salud, Pontificia Universidad Católica de Chile**, v. 4, p. 1-8, 2000.

LEONARD, S.S.; XIA, C.; JIANG, B. H.; STINEFELT, B. KLANDORF, H.; HARRIS, G. K.; SHI, X. Resveratrol scavenges reactive oxygen species and effects radical-induced cellular responses. **Biochem. Biophys. Res. Commun.**, v. 309, p. 1017-1026, 2003.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; REMESY, C.; JIMENEZ, L. Polyphenols: Food sources and bioavailability. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 79, p. 727-747, 2004.

MANFROI, V., RIZZON, L.A. Influência do tempo de maceração e do número de recalques nas características físico-químicas e minerais do vinho Cabernet Sauvignon. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.30, n.1, p.60-65, 2006.

MARRIER J., VACHON P., GRITSAS A., ZHANG J., MOUREAU J., DUCHARME M.. Metabolism and disposition of resveratrol in rats: Extent of absorption, glucuronidation, and enterohepatic recirculation evidenced by a linked-rat model. **The J. of Pharmacol.** , v. 302, p. 369-373, 2002.

MARTINEZ J., MORENO J. Effect of resveratrol, a natural polyphenolic compound, on reactive oxygen species and prostaglandin production., **Biochemical Pharmacology**. v. 59, p. 865-870, 2000.

MARTÍNEZ-VALVERDE I.; PERIAGO M.J.; ROS G. Nutritional importance of phenolic compounds in the diet. **Arch Latino Am Nutr**, v. 50, p. 5-18, 2000.

MELLO, L. M. R. de. **Tendência de Consumo e Perspectivas do Mercado de Vinhos no Brasil**. Bento Gonçalves (RS), 2001. Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/tendencia.pdf>. Acesso em 1º fevereiro 2010.

MIYAGI, Y.; MIWA, K.; INOUE, H. Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation by flavonoids in red wine and grape juice. **Am. J. Cardiol.**, v. 80, p. 1627-1631, 2001.

MORENO, C. S. **Estudo do Efeito Radioprotetor do Resveratrol**. 2009. 93p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia Nuclear – Aplicações) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MUKAMAL K.J., CHUNG H., JENNY N.S., KULLER L.H., LONGSTRETH W.T. JR, MITTLEMAN M.A. Alcohol consumption and risk of coronary heart disease in older adults: the Cardiovascular Health Study. **J. Am. Geriatr. Soc.** v. 54, p. 30-37, 2006.

MUKHERJEE S., LEKLI I., GURUSAMY N., BERTELLI A.A., DAS D.K., Expression of the longevity proteins by both red and white wines and their chemoprotective

components, resveratrol, tyrosol, and hydroxytyrosol. **Free Radic Biol Med** v. 46, nº 5, p.573–578, 2009.

NEVES, G. G.; CORDOVÉS, C. G.; BARREIRO L. Anthocyanic composition of Tannat Cabernet Sauvignon and Merlot young red wines from Uruguay. **Journal of Wine Research**. v. 12, n. 2, p. 125-133, 2001.

NIXDORF S. L.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ I. Brazilian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel: Phenolic composition and antioxidant capacity. **Analytica Chimica Acta**, v. 659, p. 208-215, 2010.

ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO VINHO (OIV), <<http://www.oiv.org/>>. Acesso em 6 de março de 2011.

OUGHT, C. S. **Winemaking basics**. Ed Theharuorth press, inc. 294 p., 1992.

PAN, Q. H.; WANG, L.; LI, J. M. Amounts and subcellular localization of stilbene synthase in response of grape berries to UV irradiation. **Plant. Sci.** v. 176, p. 360-366, 2009.

PASTEN C.; GRENETT H. Vino, fibrinólisis y salud. **Rev Méd Chile**, v. 134, p. 1040-1048, 2006.

PEGAS J. A. H. **Dissertação de Mestrado**, Universidade de Caxias do Sul, Brasil, 2006.

PENNA, N. G., HECKTHEUER, L. H. R. Vinho e Saúde: uma revisão. **Infarmam**, v. 16, n. 1-2, Jan/Fev 2004.

PERVAIZ, S. Chemotherapeutic potential of the chemopreventive phytoalexin resveratrol. **Drug Resist. Updat** v. 7, p. 333-344, 2004.

PIZZATO, I. **Caracterização Analítica e Sensorial de Vinhos Elaborados no Vale do São Francisco**. Bento Gonçalves, 2000.

POMPELLA, A.; **Int. J of Vit and Nutr Res**. v. 67, nº 289,1997.

QUIRÓS A. R. B.; LAGE – YUSTY M. A.; LÓPEZ – HERNÁNDEZ J. HPLC-analysis of polyphenolic compounds in Spanish white wines and determination of their antioxidant activity by radical scavenging assay. **Food Research International**, v. 42, p. 1018-1022, 2009.

RAHMAN, I., BISWAS, S. K., KIRKHAM, P. A., Regulation of inflammation and redox signaling by dietary polyphenols, **Biochem. Pharmacol.** v. 72, p.1439 –1452, 2006.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v.29, n.4, p. 755-760, 2006.

RIBÉREAU-GAYON, J.; PEYNAUD, E.; SUDRAUD, P.; RIBÉREAU-GAYON, P. *Traité d'oenologie*. **Science et Techniques du vin**, Paris, v. 1, p. 671, 1972.

RICARDO DA SILVA, J. M. Estrutura e composição das procianidinas da uva e do vinho. Efeitos potenciais na saúde. In: 3º SIMPÓSIO DE VITIVINICULTURA DE ALENTEJO. 1995, Évora. **Anais**. Évora: v. 2, p. 343-355, 1995.

RIZZON, L. A.; GATTO, N. M. **Características Analíticas dos Vinhos da Microregião Homogênea Vinicultora de Caxias do Sul (MRH 311) Análises Clássicas**. Embrapa Uva e Vinho: Bento Gonçalves, 1987 (Comunicado Técnico, 6).

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Efeito da safra vitícola na composição da uva, do mosto e do vinho Isabel da Serra Gaúcha, Brasil. **Ciência Rural**, v. 36, n.3, mai-jun, 2006.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Avaliação da CV. Cabernet Franc para elaboração de vinho tinto. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 2, p. 249-255, maio-ago. 2001.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Avaliação da CV. Cabernet Sauvignon para elaboração de vinho tinto. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 2, p. 192-198, maio-ago. 2002.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Avaliação da CV. Tannat para elaboração de vinho tinto. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 2, p. 223-229, abr.-junh. 2004.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Avaliação da CV. Tannat para elaboração de vinho tinto. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, supl., p. 156-161, dez. 2003.

RIZZON, L. A.; MIELE, A.; MENEGUZZO, J. Avaliação da uva cv. Isabel para a elaboração de vinho tinto. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 20, n. 1, abr. 2000.

ROCHA K.K.H.R., SOUZA G.A., EBAID G.M.X., SEIVA F.R.F., CATANEO A.C., NOVELLI E.L.B. Resveratrol toxicity: effects on risk factors for atherosclerosis and hepatic oxidative stress in standard and high-fat diets. **Food Chem Toxicol.** v. 47, p. 1362-1367, 2009.

ROMEYER, F. M.; SAPIS, J. C.; MACHEIX, J. J. Hidroxicinnamic esters and browning potencial in mature berries of some grape varieties. **J. Sci. Food Agric.**, v. 36, p. 728-732, 1985.

RUFINO M. S. M.; ALVES, R. E. Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre DPPH. Comunicado Técnico 127. **Embrapa Uva e Vinho**. 1ª edição, 4p., 2007.

SAKKIADI A. V.; STAVRAKAKIS M. N.; HAROUTOUNIAN S. A. Direct HPLC Assay of Five Biologically Interesting Phenolic Antioxidants in Varietal Greek Red Wines. **Lebensm. Wiss Technol.**, v. 34, p. 410-413, 2001.

SANTANA, M. B. de; MANDARINO, M. G.; CARDOSO, J. R.; DICHI, I.; DICHI, J. B.; CAMARGO, A. I.; FABRIS, B. A.; RODRIGUES, R. J.; FATEL, E. S.; NIXDORF, S. L.; SIMÃO, A. C.; CECCHINI, R.; BARBOSA, D. S. Association between soy and green tea (*Camellia sinensis*) diminishes hypercholesterolemia and increases total

plasmatic antioxidant potential in dyslipidemic subjects. **Nutrition**. v. 24, p. 562-568, 2008.

SANTOS, J.I. **Vinhos, o essencial**. 4.ed. São Paulo. Senac, 2004

SATO M.; RAY P.S.; MAULIK G.; MAULIK N.; ENGELMAN R.M.; BERTELLI A.A. Myocardial protection with red wine extract. **Journal of Cardiovascular Pharmacology**, v. 35, p. 263-271, 2000.

SCHÖPPNER, A.; KINDL, H. Purification and properties of a stilbene synthase from induced cell suspension cultures of peanut. **J. Biol. Chem.** v. 259, p. 6806-6811, 1984.

SCHRÖDER, G.; BROWN, J. W. S.; SCHRÖDER, J. Molecular analysis of Resveratrol synthase DNA, genomic clones and relationship with chalcone synthase. **Eur. J. Biochem.** v. 172, p. 161-169, 1988.

SGAMBATO, A.; ARDITO, R.; FARAGLIA, B.; BONINSEGNA, A.; WOLF, F. I.; CITTADINI, A. Resveratrol, a natural phenolic compound, inhibits cell proliferation and prevents oxidative DNA damage. **Mutat. Res.** v. 496, p. 171-180, 2001.

SHAKIBAEI M.; HARIKUMAR K. B.; AGGARWAL B. B. Resveratrol addiction: To die or not to die. **Mol. Nutr. Food Res.**, v. 53, p. 115-128, 2009.

SILVA, C.L.; QUEIROZ, A.J.M.; FIGUEIREDO, R.M.F. Caracterização físico-química de vinhos produzidos no Estado do Piauí. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.8, n.2-3, p.260-265, 2004.

SINGLETON, V. L.. Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: observations and practical implications. **Am. J. Enol. Vitic.**, v. 38, n. 1, p. 69-77, 1987.

SOARES, D. X. **Análise Exploratória da Separação de Metabólitos Secundários do Extrato das Folhas de Erythrina Especiosa Andrews por Cromatografia Líquida: Estudo Comparativo**. 2010. 89 p. Dissertação (Mestrado Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

SOLEAS G.J.; DIAMANDIS E.P.; GOLDBERG D.M. Wine as a biological fluid-history, production, and role in disease prevention. **J Clin Lab Anal**, v. 11, p. 287-313, 1997.

SOTTILE, I.; DI LORENZO, R.; OCCORSO, G.; BARBAGALLO, M.G.; BICA, D.; GERMANA, M.P.; NUCCIO, A. Confronto fra forme di allevamento, sistemi di potatura e densità di piantagione della vite in Sicilia: risultati preliminari. **Rivista di Viticoltura e di Enologia**, v. 44, n. 4, p.119-131, 1991.

SOUSA, J. S. I. **Uvas para o Brasil**. 2ª ed. Piracicaba: FEALQ, 1996.

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. **J. Food Comp. Anal.**, v. 14, n. 4, p. 441-445, 2001.

SOUTO, A. A., CRUZ, I. B. M., CARNEIRO, M. C., SEFERIN, M., MORIGUCHI, E. H. Benefícios do vinho à saúde. In: IX Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia. 07-10 de Dezembro, Bento Gonçalves, RS, 1999.

SPANGER, I., SUN, B., MATEUS, A. M., FREITAS, V., RICARDO-DA-SILVA, J. M.. Chemical characterization and antioxidant activities of oligomeric and polymeric procyanidin fractions from grape seeds. **Food Chemistry**, v. 108, p. 519-532, 2008.

STEINBERG, D. Clinical trials of antioxidants in arterioesclerose: Are we doing the right thing? **Lancet.**, v. 346, p.36-38, 2000.

STEINBERG, D.; PARTHASARATY, S.; CAREW, T. E.; KHOO, J. C.; WITZUM, J. L. Beyond cholesterol. Modification of low density lipoproteins that increase its atherogenicity. **NEJM.**, v. 320, p. 915-924, 2003.

SUGANUMA, M.; OKABE, S.; ONIYAMA, M.; TADA, Y.; ITO, H.; FUJIKI, H. Wide distribution of [H-3](-)-epigallocatechin gallate, a cancer preventive tea polyphenol, in mouse tissue. **Carcinogenesis**, v. 19, p. 1771-1776, 1998.

SUN A.Y., SIMONYI A., SUN G.Y. The “French Paradox” and beyond:

TECCHIO F. M. Características Físico-Químicas e Sensoriais do Vinho Bordô de Flores da Cunha. 2007. 97p. Monografia (Curso Superior de Tecnologia em Viticultura e Enologia) - Centro Superior de Tecnologia em Viticultura e Enologia – Bento Gonçalves, RS.

TEDESCO, I.; RUSSO, M.; RUSSO, P.; IACOMINO, G.; RUSSO, G. L.; CARRATURO, A.; FARUOLO, C.; MOIO, L.; PALUMBO, R. Antioxidant effect of red wine polyphenols on red blood cells. **J. Nutr. Biochem.**, v. 11, p. 114- 119, 2000.

TEISSEDRE, P.L.; FRANKEL, E. N.; WATERHOUSE, A. L.; PELEG, H.; GERMAN, J. B. Inhibition of in vitro human LDL oxidation by phenolic antioxidants grapes and wines. **J. Sci. Food Agric.**, v. 122, p. 157-168, 1999.

TEISSEDRE, P.L.; LANDRAULT, N. Wine phenolics: contribution to dietary intake and bioavailability. **Food Res. Int.**, v. 33, p.461-467, 2000.

UVIBRA – União Brasileira de Vitivinicultura (RS), 2009. Disponível em: <<http://www.uvibra.com.br/legislacao.htm>>. Acesso em 26 de junho de 2011.

UNIVERSO FARMACÊUTICO. São Paulo (SP), 2006. Disponível em: <http://universofarmacautico.blogspot.com/2008_08_01_archive.html>. Acesso em 27 de dezembro 2010.

VENCATO, A. M. **Anuário Brasileiro de Uva e Vinho**. Santa Cruz do Sul: Gazeta Santa Cruz, 2007. 128p.

VINHO ARTESANAL, **O que determina o tipo de vinho**. São Paulo (SP), 2011. Disponível em <<http://www.vinhoartesanal.com.br/adicional/comentarios.htm>>. Acesso em 02 de abril de 2011.

VINSON, J.A.; TEUFEL, K.; WU, N. Red wine, dealcoholized red wine, and especially grape juice, inhibit atherosclerosis in a hamster model. **Atherosclerosis**, v. 156, p. 67-72, 2004.

VITRAC X.; DESMOULIERE A.; BROUILLAUD B.; KRISA S. Distribution of [14C]-trans-resveratrol, a cancer chemopreventive polyphenol, in mouse tissues after oral administration. **Life Sci.**, v. 72, p. 2219-2233, 2003.

VOLP, A. C. P.; RENHE, I. R. T.; BARRA, K.; STRINGUETA, P. C. **Rev. Bras. Nutr. Clin.**, v. 23, p. 141-149, 2008.

WALLE, T.; HSIEH, F.; De LEGGE, M. H.; OATIS JUNIOR, J. E.; WALLE, U. K. High absorption but very low bioavailability of oral Resveratrol in humans. **Drug Metab. Disp.** v. 32, p. 1377-1382, 2004.

WANG, H., RACE, E. J., SHRIKHANDE, A.J. **J. Agric. Food Chem**, v. 51, p. 1839-1844, 2003.

YANG, C. S.; LANDAU, J. M.; HUANG, M. T.; NEWMARK, H. L. Inhibition of carcinogenesis by dietary polyphenolic compounds. **Annu. Rev. Nutr.**, v. 21, p. 381-406, 2001.

YI, W.; FISCHER, J.; AKOH C.C.; Study of Anticancer Activities of Muscadine Grape Phenolics in Vitro. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 8804-8812, 2005.

YU, C.; SHIN, Y. G.; CHOW, A.; LI, Y.; KOSMEDER, J. W.; LEE, Y.S.; HIRSCHELMAN, W. H.; PEZZUTO, J. M.; MEHTA, R. G.; BREEMEN, R.B.V. Human, rat, and mouse metabolism of Resveratrol. **Pharm. Res.** v. 19, p. 1907-1914, 2002.

ZHUANG H., KIM Y.S., KOEHLER R.C., DORE S., Potential mechanism by which resveratrol, a red wine constituent, protects neurons., **Ann N Y Acad Sci** v. 993, n° 276–286 discussion p. 287–288, 2003

ZOECKLEIN, B.W.; FUGELSANG, K.C.; GUMP, B.H.; NURY, F.S. Wine analysis and production. In vino veritas: oligomeric procyanidins and the ageing of red wines. **Phytochemistry**, v. 19, p. 2577-2582, 1995.