



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DOMÉSTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE  
ALIMENTOS

**COMPOSTOS FENÓLICOS E POTENCIAL ANTIOXIDANTE DE VINHOS  
TINTOS COMERCIAIS DO VALE DO SÃO FRANCISCO**

SAMARA DE MACÊDO MORAIS

Recife  
2015

SAMARA DE MACÊDO MORAIS

**COMPOSTOS FENÓLICOS E POTENCIAL ANTIOXIDANTE DE VINHOS  
TINTOS COMERCIAIS DO VALE DO SÃO FRANCISCO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

ORIENTADORA: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Nonete Barbosa Guerra

CO-ORIENTADORA: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luciana Leite de Andrade Lima

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Enayde Almeida Melo

Recife

2015

Ficha catalográfica

M827c      Morais, Samara de Macêdo  
              Compostos fenólicos e potencial antioxidante de vinhos  
              tintos comerciais do Vale do São Francisco / Samara de  
              Macêdo Morais. – Recife, 2015.  
              69 f.: il.

              Orientadora: Nonete Barbosa Guerra.  
              Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de  
              Alimentos) - Universidade Federal Rural de Pernambuco,  
              Departamento de Ciências Domésticas, Recife, 2015.  
              Inclui referências, anexo(s) e apêndice(s).

              1. Vinho 2. Cultivar 3. Safra 4. Vinícolas 5. Compostos  
              fenólicos 6. Capacidade antioxidante I. Guerra, Nonete  
              Barbosa, orientadora II. Título

CDD 664

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DOMÉSTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE  
ALIMENTOS

**COMPOSTOS FENÓLICOS E POTENCIAL ANTIOXIDANTE DE VINHOS  
TINTOS COMERCIAIS DO VALE DO SÃO FRANCISCO**

**Por:** Samara de Macêdo Morais

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos e aprovada em 26/02/2015 pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimento em sua forma final.

Banca Examinadora:

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Nonete Barbosa Guerra – Presidente da banca  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Luciana Leite de Andrade Lima – Membro Externo  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Vera Arroxelas Galvão de Lima – Membro Interno  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida, saúde, sabedoria, discernimento, proteção diária e amor incondicional.

À minha família, meus pais Petrócio Luiz Lins de Moraes e Maria Zurete de Macêdo Moraes pelo amor, educação e base familiar, fundamentais para a construção do que hoje sou! Ao meu irmão Diego pela companhia. Ao meu namorado Raphael Nogueira pelo apoio, paciência, amor e compreensão.

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Nonete Barbosa Guerra minha eterna gratidão, admiração e disponibilidade para ensinar não apenas temáticas acadêmicas. Sábia Nonete, um exemplo como pessoa e profissional!!!!

À minha co-orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luciana Leite de Andrade Lima, que me acompanha desde a graduação, sua desorientanda agradece pelos ensinamentos e bons momentos!

À minha segunda co-orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Enayde de Almeida Melo, pela tranquilidade e ensinamentos, sobretudo na disciplina de Fitoquímicos Bioativos, essenciais para o decorrer do meu trabalho.

Aos colegas e amigos do Laboratório LEAL, especialmente ao Dr. Sebastião Camilo de Melo Filho e à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Karina Correia da Silveira, pelo auxílio na execução das análises e à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elizabeth do Nascimento por disponibilizar o armazenamento das amostras no Laboratório de Bioquímica do Departamento de Nutrição da UFPE.

Aos meus amigos, Karinne Oliveira, Marília Almeida, Marília Santos, Alinne Demétrio, Patrícia Farias, Wallace Batista, Rita Cristina e Rafaella Bastos pela amizade, força e presença em todos os momentos. Que venham muitas risadas e bons encontros!

A todos os colegas, funcionários e professores do PGCTA e do Departamento de Economia Doméstica.

As vinícolas do Vale do Submédio São Francisco e EMBRAPA Uva e Vinho, especialmente, o pesquisador Dr. Giuliano Elias Pereira pelo inestimável apoio na realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização desse trabalho, agradeço e desejo muita paz e saúde aliada ao consumo moderado de bons vinhos!!

## RESUMO

Quarenta e cinco amostras de vinhos tintos comerciais do Vale do São Francisco, elaborados a partir da Cabernet Sauvignon, Petite Syrah, Ruby Cabernet, Syrah, Tannat e Tempranillo, foram avaliadas quanto à capacidade antioxidante *in vitro*, conteúdo de fenólicos totais, parâmetros cromáticos e possíveis correlações, considerando as cultivares, safras e vinícolas (I, II, III e IV). Os resultados foram agrupados e caracterizados por técnicas estatísticas multivariadas, AHC, baseadas em variáveis químicas (polifenóis totais e perfil fenólico), cromáticas (intensidade de cor, tonalidade e percentuais de vermelho, amarelo e azul) e atividade antioxidante (% de inibição do DPPH\*), determinadas por espectrofotometria e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As análises foram efetuadas em triplicata e os resultados expressos como média e desvio-padrão. Análise de variância (ANOVA), Kruskal-Wallis, Duncan's e correlação de Pearson foram aplicadas aos dados obtidos e agrupados em *clusters* por técnicas estatísticas multivariada (AHC). Independentemente da safra, variedade e vinícola, a maioria dos vinhos (80%) apresentou elevadas percentagens de inibição do DPPH\* (>94,90%), variabilidade significativa do conteúdo de compostos fenólicos totais ( $1.045,43 \pm 0,1$  a  $6.758,93 \pm 1,10$  mg.L<sup>-1</sup> em equivalente de ácido gálico) e fraca correlação entre ambos. Dos vinhos monovarietais, Tannat exibiu a maior correlação positiva ( $r=0,94$  com  $p=0,22$ ), entretanto, não significativa como as obtidas nos demais, diferindo das vinícolas que com exceção da IV ( $r = -0,07$ , com  $p=0,83$ ) apresentaram correlação significativa entre os referidos parâmetros. No que concerne ao agrupamento, baseado na melhor combinação das variáveis: capacidade antioxidante, compostos fenólicos totais e individuais, parâmetros cromáticos, cultivares e vinícolas, quatro *clusters* foram sugeridos. Destes os vinhos do *cluster* três - Ruby Cabernet, Cabernet Sauvignon e Tempranillo - foram caracterizados pela melhor combinação de ácido gálico, miricetina, quercetina, caempferol, tonalidade, percentual de azul e capacidade antioxidante. Conforme estes resultados a potente capacidade de sequestro de radicais livres *in vitro* dos vinhos do Vale do São Francisco parece ser influenciada pelo processo de vinificação das vinícolas, tipo de fenólicos encontrados nas cultivares e, presumivelmente, pelo grau de polimerização entre estes compostos. A aplicação de Análise Hierárquica de *Clusters* (AHC), baseada em marcadores químicos, cromáticos e atividade antioxidante possibilitou a classificação destes vinhos e sugere forte associação com as práticas tecnológicas de vinificação empregadas pelas vinícolas.

**Palavras-chave:** capacidade antioxidante, compostos fenólicos, cultivar, safra, vinícolas.

## ABSTRACT

Forty-five samples of commercial red wines from the São Francisco Valley, made from Cabernet Sauvignon, Petite Syrah, Cabernet Ruby, Syrah, Tannat and Tempranillo, were evaluated for antioxidant capacity *in vitro*, total phenolic content and possible correlations, considering cultivars, vintages and wineries (I, II, III and IV) and subsequently grouped and characterized by multivariate statistical techniques, AHC, based on chemical variables (total polyphenols and phenolic profile) chromatic (color intensity, hue, % red, yellow and blue) and antioxidant activity (% inhibition of DPPH\*), determined by spectrophotometry chromatography liquid (HPLC). The samples were analyzed in triplicate and the results expressed as mean and standard deviation. Analysis of variance (ANOVA), Kruskal-Wallis, Duncan's and Pearson correlation were applied to the obtained data and grouped into clusters by multivariate statistical techniques (AHC), regardless of the vintage, variety and winery, most wines (80%) had high percentages of inhibition of DPPH\* (>94.90%), significant variability of yet from phenolic compounds ( $1,045.43 \pm 0.1$  to  $6,758.93 \pm 1.10$  mg.L<sup>-1</sup> equivalent of gallic acid) and weak correlation between them. Of varietal wines, Tannat showed the highest positive correlation ( $r = 0.94$ ,  $p = 0.22$ ), however, not significant as those obtained in the other, differing from the wineries that with the exception of IR ( $r = -0.07$ ,  $p = 0.83$ ) showed significant and decreasing correlation between those parameters. With regard to the grouping based on the best combination of variables: DPPH antioxidant capacity and total and individual phenolic compounds, chromatic parameters cultivars and wine four clusters were suggested. Of these three cluster wines - Ruby Cabernet, Cabernet Sauvignon and Tempranillo - were characterized by the best combination of gallic acid, kaempferol, quercetin, kaempferol, tone, % blue and antioxidant capacity. The results of the potent ability of scavenge free radical *in vitro* in the São Francisco Valley wines seems to be influenced by the process of vinification of wine, type of phenolic found in cultivars and, presumably, by the degree of polymerization between these compounds. The application Hierarchical Cluster Analysis (HCA), based on chemical markers, chromatic and antioxidant activity enabled the classification of wines and suggests a strong association with the technological winemaking practices employed by wineries.

**Keywords:** antioxidant capacity, phenolic compounds, varieties, vintages, wineries.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ensaio de capacidade antioxidante <i>in vitro</i> .	21
Tabela 2. Capacidade antioxidante (CA) por (DPPH*) e fenólicos totais em vinhos tintos de diversos países.	22
<b>CAPÍTULO I: ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE VINHOS TINTOS TROPICIAS BRASILEIROS E SUA RELAÇÃO COM O CONTEÚDO FENÓLICO</b>	
Tabela 1. Valores médios da atividade antioxidante e concentração de fenólicos totais em vinhos tintos do Vale do Submédio São Francisco, elaborados por distintas vinícolas e variedades de uvas, em diferentes safras.	36
Tabela 2. Coeficiente de correlação de Pearson de valores de polifenóis totais e capacidade antioxidante.	36
<b>CAPÍTULO II: CARACTERIZAÇÃO DE VINHOS TINTOS DO VALE DO SÃO FRANCISCO BASEADA EM PARÂMETROS QUÍMICOS, CROMÁTICOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE</b>	
Tabela 1. Características de vinhos tintos agrupados por vinícola, variedade, safra e parâmetros físico-químicos.	47
Tabela 2. Amostras de vinhos tintos agrupadas por vinícola, variedade, safra, polifenóis totais, atividade antioxidante, antocianinas e parâmetros cromáticos.	50
Tabela 3. Amostras de vinhos tintos agrupadas pela vinícola, variedade e perfil fenólico.	52
Tabela 4. Caracterização química, cromática e capacidade antioxidante das amostras incluídas nos clusters selecionados.	55



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição na baga da uva de compostos importantes para a qualidade do vinho.	14
Figura 2. Estruturas de importantes compostos fenólicos monoméricos em uvas e vinhos.	15
Figura 3. Estruturas gerais de proantocianidinas: monômeros de flavan-3-ol ligados através de ligações C4-C8 ou C4-C6.	17
<b>CAPÍTULO I: ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE VINHOS TINTOS TROPICIAS BRASILEIROS E SUA RELAÇÃO COM O CONTEÚDO FENÓLICO</b>	
Figura 1. Capacidade antioxidante de vinhos do VSF elaborados com diferentes cultivares (Cabernet Sauvignon, Petite Syrah, Ruby Cabernet, Syrah, Tannat, Tempranillo e de um corte de Cabernet Sauvignon/Syrah) em relação as safras (2007, 2010, 2011, 2012 e 2013).	37
<b>CAPÍTULO II: CARACTERIZAÇÃO DE VINHOS TINTOS DO VALE DO SÃO FRANCISCO BASEADA EM PARÂMETROS QUÍMICOS, CROMÁTICOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE</b>	
Figura 1. Análise hierárquica de cluster (AHC) aplicada as amostras de vinhos do VSF de acordo com os resultados apresentados nas tabelas 2 e 3.	54

## LISTA DE SIGLAS

CA = capacidade antioxidante

CFT = conteúdo de fenólicos totais

CLAE = cromatografia líquida de alta eficiência

CS/SY = corte de Cabernet Sauvignon e Syrah

CS = Cabernet Sauvignon

DPPH\* = radical 2,2 Diphenyl-1-Picrylhydrazil

DV = desvio padrão

EAG = equivalente de ácido gálico

PS = Petite Syrah

PT = polifenóis totais

RC = Ruby Cabernet

SY = Syrah

TA = Tannat

TP = Tempranillo

VSF = Vale do São Francisco

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	12
<b>2. OBJETIVOS</b>	13
2.1. Objetivo Geral	13
2.2. Objetivos Específicos	13
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b>	14
3.1. Introdução	14
3.2. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante dos vinhos	15
3.2.1. Flavonoides	16
3.2.2. Não-flavonoides	17
3.3. Avaliação do potencial antioxidante dos vinhos ( <i>in vitro</i> ): métodos e correlações	19
3.4. Considerações	23
<b>4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	25
<b>5. CAPÍTULO I: ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE VINHOS TINTOS TROPICIAS BRASILEIROS E SUA RELAÇÃO COM O CONTEÚDO FENÓLICO</b>	31
Resumo	32
Abstract	32
Introdução	33
Material e Métodos	34
Resultados e Discussão	35
Conclusão	38
Agradecimento	38
Bibliografia Citada	38
<b>6. CAPÍTULO II: CARACTERIZAÇÃO DE VINHOS TINTOS DO VALE DO SÃO FRANCISCO BASEADA EM PARÂMETROS QUÍMICOS, CROMÁTICOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE</b>	41
Resumo	42
Abstract	42
Introdução	43
Material e Métodos	44

Resultados e discussão	46
Conclusão	56
Agradecimento	57
Bibliografia Citada	58
<b>7. CONSIDERAÇÕES GERAIS</b>	62
<b>8. ANEXO</b> – Carta de aceite da apresentação do artigo I no GIESCO 2015	63
<b>9. APÊNDICE</b> – Artigo enviado para o GIESCO 2015	65

## 1. INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, as regiões que cultivam *Vitis vinifera* apresentam clima temperado e produzem uma safra anual. Entretanto, novos e promissores polos vitivinícolas tem surgido em regiões tropicais, a exemplo Vale do São Francisco (VSF), no Nordeste do Brasil. Esta Região, que se encontra situada entre os paralelos 8° e 9° Sul, é dotada de clima tropical semi-árido, baixo índice pluviométrico e elevada insolação (superior a 3.000 h/ano). Estas características associadas à irrigação possibilitam o escalonamento da produção e, conseqüentemente, produção de vinhos durante todo o ano (LIMA et al., 2011).

No VSF, os vinhos são elaborados principalmente com as cultivares: Syrah, Tempranillo, Cabernet Sauvignon, Petit Verdot, Chenin Blanc e Moscato Canelli (PEREIRA et al., 2007). As uvas são capazes de expressar características distintas, em função da cultivar, das condições de cultivo e manejo agrônomico (TAO, LIU E LI, 2009), que se refletem nos principais atributos de qualidade do vinho - cor, estabilidade da cor, amargor, adstringência, aroma e *flavour* (GUERRA et al., 2009).

Além de exercerem importante papel na qualidade dos vinhos, os compostos fenólicos exibem propriedades antioxidantes capazes de reduzir o risco de doenças cardiovasculares, inflamatórias, carcinogênicas, virais e bacterianas (RADOVANOVI'Ć et al., 2012; NEVES et al., 2010).

Elevada correlação entre polifenóis totais e a atividade antioxidante tem sido demonstrada por diversos autores: Arcari et al. (2013), Silva (2013), Baroni et al. (2012) e Porgali e Buyuktuncel (2012) em vinhos da Serra Gaúcha, Vale do São Francisco, Argentina e Malásia, respectivamente. Entretanto, pesquisas sobre a caracterização da capacidade antioxidante e composição fenólica dos vinhos tintos produzidos no Vale do São Francisco são ainda incipientes e conflitantes.

Neste contexto, torna-se oportuno dar seqüência aos estudos de caracterização dos parâmetros cromáticos e químicos - perfil fenólico - e suas possíveis correlações com a capacidade antioxidante de vinhos tintos comerciais desta Região de distintas variedades, safras e vinícolas.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Determinar o conteúdo de polifenóis totais e individuais e sua contribuição na capacidade antioxidante de amostras de vinhos tintos comerciais elaborados no Vale do São Francisco.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar o conteúdo de polifenóis totais e individuais - perfil fenólico – parâmetros cromáticos e capacidade antioxidante de vinhos tintos em relação à safra, cultivar e vinícolas.
- Avaliar a existência de inter-relações entre a composição fenólica e capacidade antioxidante dos vinhos tropicais do Vale de São Francisco.
- Contribuir para obtenção de marcadores da tipicidade destes vinhos.

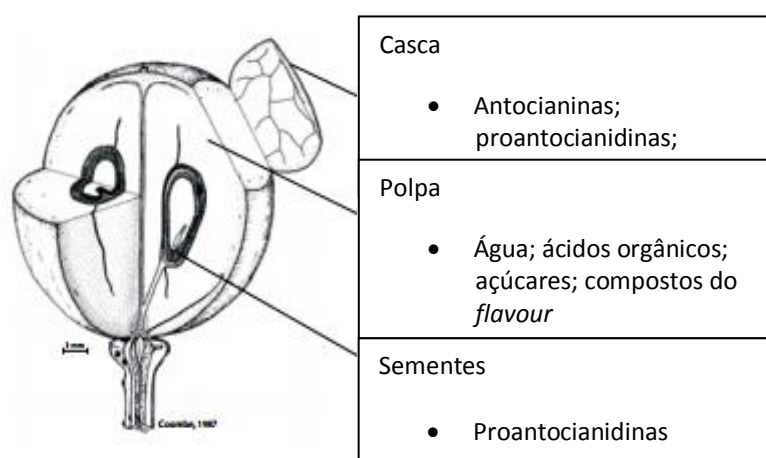
### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. Introdução

Por definição legal, “vinho é a bebida obtida da fermentação alcoólica do mosto simples de uvas sãs, frescas e maduras” (BRASIL, 1988). Seus principais componentes - água, álcoois, ácidos orgânicos, compostos fenólicos, proteínas e outras substâncias nitrogenadas, polissacarídeos, açúcares, compostos aromáticos, minerais e vitaminas (GUERRA e BARNABÉ, 2005) - constituem uma heterogênea família de compostos químicos, cuja síntese encontra-se relacionada ao estágio de desenvolvimento da uva. O amadurecimento, por exemplo, é caracterizado pelo declínio dos taninos, da acidez e elevação dos teores de glicose, frutose e polifenóis cujo conteúdo final é dependente das práticas de cultivo, variedade de uva e condições climáticas (KENNEDY, 2002). Diferentes reações enzimáticas, tais como hidroxilação, conjugação e hidrólise são responsáveis pela sua grande diversidade química (GARRIDO e BORGES, 2013).

Dos constituintes acima mencionados, destacam-se os fenólicos, dada a sua influência direta sobre o *flavour*, cor, amargor, adstringência e estabilidade oxidativa e cromática, importantes parâmetros de qualidade das uvas e vinhos, (GARRIDO e BORGES, 2011) e sobretudo, por seus benéficos efeitos sobre a saúde humana (NEVES et al., 2010). A distribuição destes e de outros importantes constituintes das uvas encontra-se ilustrada na Figura 1 (GARRIDO e BORGES, 2013).

Figura 1. Distribuição na baga da uva de compostos importantes para a qualidade do vinho.

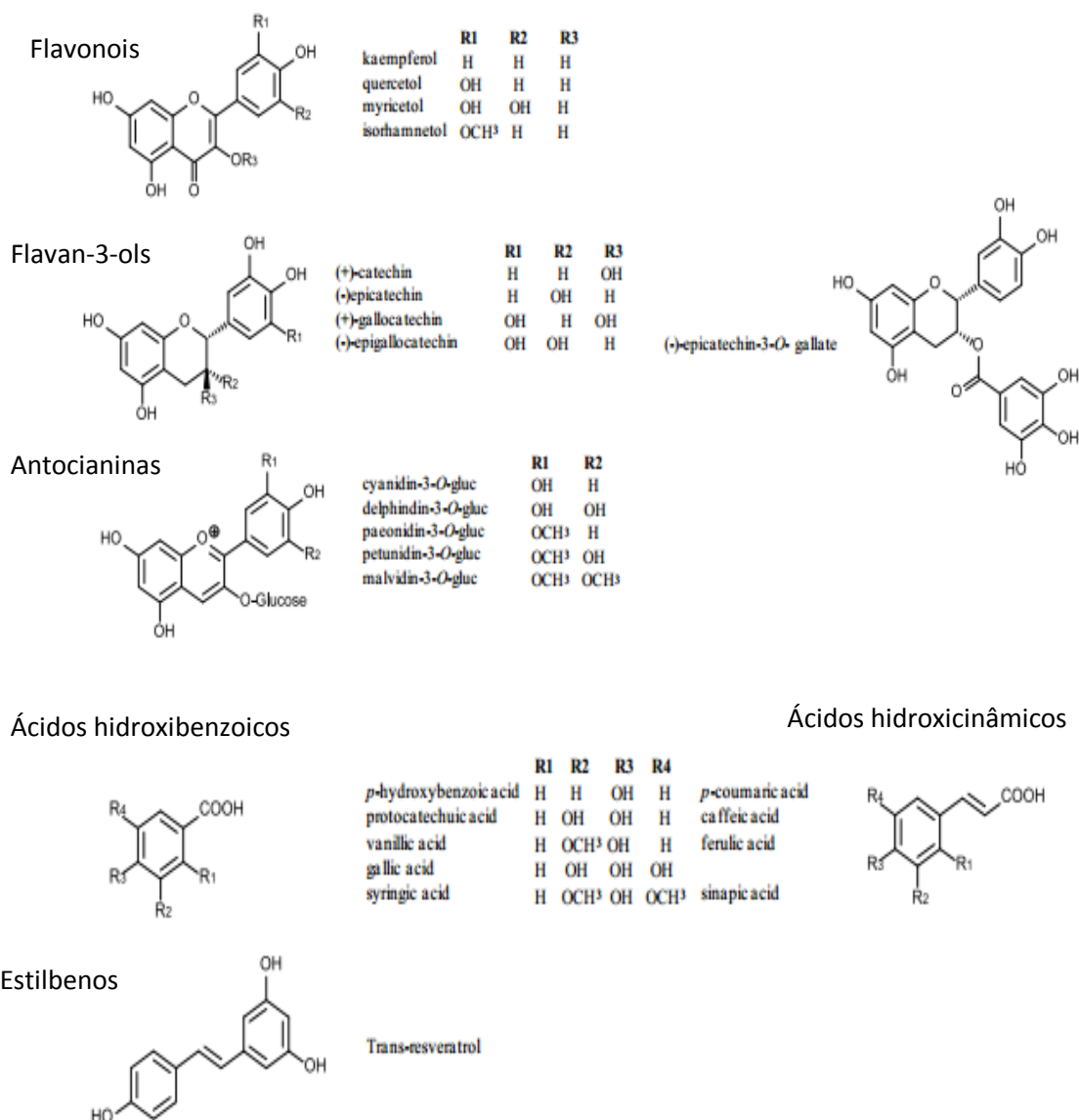


Fonte: Kennedy, 2008.

#### 3.2. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante dos vinhos

A composição fenólica dos vinhos, cerca de 8000 compostos, é dependente da variedade de uvas utilizada, embora, possa, em menor percentagem, ser originada de microrganismos e/ou barris de carvalho (MENG et al., 2012). Agrupados em duas principais classes: flavonoides e não-flavonoides, os compostos fenólicos encontram-se subdivididos (Figura 2), em função de suas características estruturais responsáveis por suas propriedades específicas (LORRAIN et al., 2013). A reatividade destes compostos é atribuída ao caráter ácido da função fenólica e ao nucleofílico do anel benzeno (PAIXÃO et al., 2007).

Figura 2. Estruturas de importantes compostos fenólicos monoméricos em uvas e vinhos.



Fonte: Adaptação de Lorrain et al., 2013.



Da classe dos flavonoides destacam-se as antocianinas, os flavanois e os flavonois e dos não flavonoides os estilbenos e os ácidos hidrocínâmicos e hidrogenoicicos (GUERRA e BARNABÉ, 2005; CHEYNIER et al., 2006; BARONI et al., 2012).

O conteúdo de fenólicos totais (CFT) dos vinhos tintos, importante parâmetro de qualidade, estimado entre 1.200 e 4.000 mg.L<sup>-1</sup>, é, consideravelmente, superior ao dos brancos (200 e 300 mg.L<sup>-1</sup>) (KENNEDY, 2008). De acordo com Zhu et al. (2014), “a atividade antioxidante de muitos compostos de origem botânica é proporcional ao seu conteúdo fenólico, o que sugere uma relação causativa entre conteúdo de polifenóis totais e atividade antioxidante”. Comportamento oposto, entretanto, tem sido relatado por outros autores, tais como, Di Majo et al. (2008) e Silva (2013).

Para Di Majo et al., (2008) estes resultados podem ser explicados pelo fato das propriedades antioxidantes dos vinhos serem influenciadas por cada molécula de polifenol contida no vinho. Além disso, devem ser consideradas diferenças qualitativas e quantitativas, encontradas entre os perfis fenólicos de vinhos tintos, que conforme Alén-Ruiz et al. (2009), podem ser decorrentes de variações da composição das uvas e/ou da tecnologia empregada na vinificação.

Flavonoides e não flavonoides também tem sido utilizados como marcadores químicos para confirmar autenticidade e origem geográfica de cultivares, permitindo a diferenciação de vinhos produzidos com diferentes variedades de uvas (GRANATO et al., 2011, PORGYALY e BÜYÜKTÜNCEL, 2012).

### 3.2.1. Flavonóides

Nos vinhos tintos o principal integrante desta classe de fenólicos são as antocianinas, derivados glicosilados de cinco agliconas: malvidina (a mais abundante), cianidina, peonidina, petunidina e delphinidina. Sua estrutura de cátion flavílium (Figura 2), inclui dois anéis benzênicos ligados por um heterocíclico oxigenado catiônico insaturado, derivado de núcleos 2-fenil-benzopirílium (LORRAIN et al., 2013; IVANOVA-PETROPULOS et al., 2015).

As antocianinas são diretamente responsáveis pela cor das uvas e dos vinhos tintos jovens, primeiro atributo percebido pelo consumidor. Embora as cultivares de uvas apresentem perfis antociânicos, relativamente estáveis, sua concentração absoluta poderá, variar largamente entre safras, devido as condições climáticas, especialmente a radiação solar e temperatura e fatores agrônômicos (GIL-MUÑOZ et al., 2010).

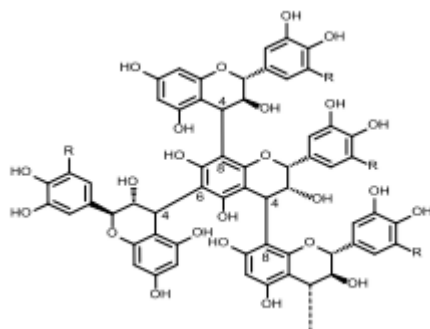
Ademais, piranoantocianinas, mais estáveis a variações de pH, são originadas durante o envelhecimento devido a modificação das antocianinas por outros compostos presentes no vinho. Sua formação envolve copigmentação por condensação direta entre antocianinas e flavanois e por reações mediada pelo acetaldeído (SALAS et al., 2004). Estas modificações químicas levam a mudanças de cor (vermelha para marrom-alaranjada), cruciais para a aceitação dos vinhos tintos pelos consumidores.

Há sólidas evidências que, independentemente, da presença de oxigênio, pigmentos condensados sejam formados entre antocianinas livres e fenóis coloridos em vinhos tintos engarrafados, durante o envelhecimento e/ou armazenamento (GOMEZ-PLAZA et al., 2002). Os compostos antociânicos são capazes de seqüestrar radicais livres pela doação de átomos de hidrogênio o que lhes confere uma ação anticarcinogênica e antioxidante (CHEN et al., 1996).

Os flavan-3-ol ou flavanois, principais responsáveis pela adstringência, amargor e estrutura dos vinhos, desempenham importante papel na estabilização da cor dos vinhos durante o envelhecimento. Este último, devido ao fenômeno conhecido como copigmentação (BULTON, 2001) supra mencionado.

Os compostos que integram a mais complexa sub-família dos flavonóides, variam de simples monômeros, dos quais os mais abundantes são (+) catequina e (-) epicatequina, aos polímeros denominados de proantocianidinas ou taninos condensados (Figura 3). Estes taninos, ao serem aquecidos em meio fortemente ácido e alcoólico, liberam antocianidinas, que na forma glicosilada são conhecidas como antocianinas (LORRAIN et al., 2013; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; SILVA, 2005).

Figura 3. Estruturas gerais de proantocianidinas: monômeros de flavan-3-ol ligados através de ligações C4-C8 ou C4-C6.



A catequina, reportada como principal flavonóide monomérico por Seruga, Novak e Jakobek (2011) apresentou valores entre 31–138mg.L<sup>-1</sup> em vinhos da Croácia, superiores aos obtidos por Meng et al. (2012) (0,50–59,70 mg.L<sup>-1</sup>), em vinhos Chineses e aos obtidos por Dias, Silva e David (2013) e por Silva, (2013) – 11,70 a 18,2 mg.L<sup>-1</sup> e 1,73 a 5,12 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente - em vinhos do VSF.

Pesquisa de Gris et al. (2011) com amostras de vinho de São Joaquim – Brasil refere positivas correlações entre os flavanois e atividade antioxidante *in vitro*, não obstante, diferenças encontradas entre as variedades e safras. Estudos realizados por Cimino et al. (2007), em vinhos tintos Italianos, evidenciaram que a sua eficácia como antioxidante era, principalmente, influenciada pelos níveis de proantocianidinas (1.877–4.249 mg.L<sup>-1</sup>) e, em menor grau, pelas antocianinas (102-405 mg.L<sup>-1</sup>), ratificando Arnous, Markins e Kefalax (2002). Estas evidências, tem despertado elevado interesse dos pesquisadores, devido a diversidade de compostos detectados em vinhos tintos e à sua efetividade como antioxidante (LORRAIN et al.,2013).

Dentre os flavonóis, classe caracterizada pela presença de uma dupla ligação entre os átomos C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>, e um grupo hidroxílico neste último carbono, destaca-se a quercetina (RISTIC et al.,2007; CASTILLO-MUÑOZ et al., 2007). Em pesquisa realizada com vinhos do VSF, Lima et al. (2011) detectaram: 10,4 mg.mL<sup>-1</sup> e 7,5 mg.mL<sup>-1</sup> (Tempranillo) e 7,4 mg.mL<sup>-1</sup> e 6,1 mg.mL<sup>-1</sup> (Petit Verdot) de miricetina e quercetina, respectivamente. Estas diferenças entre cultivares se contrapõem ao referido por Downey et al., (2006) – “vinhos de uma mesma região, geralmente não apresentam diferenças significantes nesta classe de compostos”. Elevada ação sequestrante do DPPH\* foi exibida pela fração 2 de vinhos de Tannat do VSF, caracterizados por maior conteúdo de polifenóis totais, quercetina e cis-resveratrol foi ressaltada por Lucena et al. (2010).

### 3.2.2.Não-flavonoides

Dos não flavonoides, os ácidos hidroxicinâmicos e hidroxibenzoicos, caracterizam-se por possuir um anel benzênico, um grupamento carboxílico e uma ou mais hidroxilas e/ou metoxilas (Figura 2). Os ácidos benzoicos constituem o grupo mais simples encontrado na natureza, do qual fazem parte os ácidos gálico, vanílico, siringico, protocateico e *p*-hidroxibenzoico enquanto o grupo dos ácidos cinâmicos é constituído pelos ácidos: caféico, *p*-cumárico, ferúlico, sinápico e cumarinas derivadas por ciclização da cadeia lateral do ácido *p*-cumarico (DIMITRIUS, 2006).

O ácido gálico, principal ácido fenólico dos vinhos tintos (SERUGA, NOVAK e JAKOBEK, 2011; PORGALI e BÜYÜKTÜNCEL 2012; LEEUW et al. 2014), apresenta segundo Sanches-Moreno et al. (2002) maior atividade sequestrante que os ácidos tânico e cafeico. Este último, juntamente com o *p*-cúmarico não apresentaram correlações com a capacidade antioxidante por DPPH\* (GRANATO et al., 2011), ratificando Qu et al. (2006) que constataram que os ácidos *p*-cumárico e vanílico, bem como o flavonol quercetina, pouco contribuíram para a atividade antioxidante dos vinhos tintos. Diferindo, entretanto, do elevado teor ácido caftárico, em vinhos da cultivar Malbec, o qual foi evidenciado por Leeuw et al. (2014) ratificando Landrault et al. (2001).

Entre os compostos não fenólicos mais extensivamente estudados por ensaios *in vitro* temos os estilbenos, que sob a forma 3,4,4'-*trans*-trihidroxiestilbeno é classificado como fitoalexina, produzida pela uva em resposta a agressões externas. Sua estrutura (Figura 2) se caracteriza por dois anéis aromáticos ligados por uma ponte de eteno. Nos vinhos, o resveratrol é encontrado em duas formas isoméricas *cis* e *trans* (GRESELE et al., 2011), que em razão de sua comprovada atividade biológica apresentam a capacidade de reduzir a incidência de doenças degenerativas, inclusive câncer. Esta atividade antioxidante é especialmente relacionada ao número e arranjo dos grupos hidroxilas livres nos anéis aromáticos (GARRIDO e BORGES, 2013). Em estudos realizados em vinhos do VSF, Lucena et al. (2010) constataram que o *cis*-resveratrol (0,72–5,49 mg.L<sup>-1</sup>) além de níveis superiores aos de *trans*-resveratrol (0,04-1,26 mg.L<sup>-1</sup>) também foram os mais ativos contra o radical DPPH\*. Estes resultados discordam de Lima et al. (2011) que em vinhos experimentais desta Região registrou a predominância do *trans*-resveratrol (0,10 a 12,00 mg.L<sup>-1</sup>). Recentemente, diante da baixa contribuição da percentagem de resveratrol sobre a atividade antioxidante dos vinhos tintos, Xiang et al. (2014) concluíram que a contribuição deste estilbeno pode ser insignificante no que diz respeito aos seus benefícios à saúde.

### 3.3. Avaliação do potencial antioxidante dos vinhos (*in vitro*): métodos e correlações

Evidências epidemiológicas indicam que o consumo moderado de vinho reduz desordens degenerativas derivadas de estresse oxidativo persistente (DI MAJO et al., 2008) tais como: doenças coronárias, aterosclerose, agregação plaquetária (TEDESCO et al., 2000), doenças neurodegenerativas e câncer e ainda apresenta propriedades, anti-inflamatória, antiviral e antibacteriana (MINUSSI et al., 2003). Dentre os compostos

fenólicos presentes no vinho, destacam-se: resveratrol, catequina, quercetina, rutina e proantocianidinas, pela sua reatividade como agentes doadores de hidrogênio ou elétrons (PAIXÃO et al., 2007).

O potencial antioxidante de vinhos, pode ser avaliado *in vitro*, pela quantificação de uma substância específica, de uma família de substâncias e/ou pela avaliação da capacidade antioxidante frente a uma espécie radical padrão (GALLICE, MESSERSCHMIDT e PERALTA-ZAMORA, 2011). Embora a estrutura química dos compostos fenólicos seja relacionada com a atividade antioxidante, a contribuição individual de cada composto para essa ação é diferente, por conseguinte, esta atividade depende do perfil fenólico dos vinhos (QUIRÓS, LAGEYUSTY e LÓPEZ-HERNÁNDEZ, 2009).

Na Tabela 1 encontram-se explicitados ensaios analíticos utilizados para avaliar a capacidade antioxidante *in vitro* os quais diferem entre si quanto aos princípios dos testes, condições experimentais e formas de quantificação dos resultados (HUANG, OU e PRIOR, 2005).

Tabela 1. Ensaios de capacidade antioxidante *in vitro*.

ENSAIOS	ATUAÇÃO
<b>Envolvendo reações de transferência de átomos de hidrogênio</b>	ORAC (Capacidade de absorção do radical oxigênio)
$ROO^* + AH - ROOH + A^*$	TRAP (aprisionamento total do radical antioxidante)
$ROO^* + LH - ROOH + L^*$	Crocin “bleaching assay”
	IOU (inibição do oxigênio captado)
	Inibição da oxidação do ácido linoleico
	Inibição da oxidação do LDL
<b>Envolvendo reações de transferência de elétrons</b>	TEAC (capacidade antioxidante em Trolox equivalente)
$M(n) + e(\text{from } AH) -$	FRAP (parâmetro antioxidante de redução do íon férrico)
$AH + M(n-1)$	DPPH (2,2 diphenil-1-picrylhydrazil)
	Capacidade de redução do Cobre (II)
	Ensaio de fenólicos totais pelo reagente Folin-Ciocalteu
<b>Outros ensaios</b>	TOSC (capacidade sequestrante do oxidante total)
	Inibição da reação oxidativa Briggs-Rascher
	Quimiluminescência
	Eletroquimiluminescência

Fonte: Huang, Ou e Prior, 2005.

Conforme Huang, Ou e Prior, (2005) a aplicação de ensaios baseados na transferência de elétrons levam a excelentes correlações lineares ( $r^2 > 0,99$ ) entre CFT (mensurado pelo Folin Ciocalteu) e CA. Para estes autores seria redundante a aplicação de diversos ensaios baseados nos mesmos princípios para quantificar a CA. Neste contexto a *Organization of Vine and Wine Internacional*–OIV (2011) recomenda o DPPH\*, sensível

método colorimétrico sequestrante de radicais livres, para a avaliação da capacidade antioxidante dos vinhos tintos. Não obstante a importância de utilizar um método aceito por pesquisadores de diversas partes do mundo e validado para esta finalidade, permanecem as dificuldades para comparar os resultados obtidos dada às diferentes formas utilizadas na expressão dos mesmos, conforme Tabela 2. Ademais, uma análise dos resultados com a mesma forma de expressão, por exemplo em  $\text{mmol.L}^{-1}$  de Trolox-equivalente evidencia que nem sempre existe uma relação causativa entre CFT e atividade antioxidante, se contrapondo ao sugerido por Zhu et al. (2014).

Tabela 2. Capacidade antioxidante (CA) por (DPPH) e compostos fenólicos totais (CFT) em vinhos tintos de diversos países.

<b>Autores / País do vinho</b>	<b>CFT (<math>\text{mg.L}^{-1}</math> EAG)</b>	<b>CA (DPPH*)</b>
Fernandez-Pachon et al.(2004), Espanha	1.313 – 2.389	0,39 - 17,41 $\text{mmol.L}^{-1}$ TE
Paixão et al. (2007), Portugal	1.724 – 1.936	4,86 - 87,90 %REM
Stratil et al. (2008), Czech Republic	963 – 2.262	2,91 – 8,62 $\text{mmol.L}^{-1}$ TE
Lucena et al. (2010), VSF/ Brasil	3.200 – 5.900	$\text{EC}_{50}$ 3,4 – 122,5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$
Granato et al. (2011), Brasil, Argentina e Chile	NR	47,93 – 66,70 % inib.
Seruga et al. (2011), Croácia	1.012 – 3.264	$\text{EC}_{50}$ 1,6 – 5,1 $\mu\text{L.L}^{-1}$
Yoo et al. (2011), Austrália	1.417 – 3.588	7,76 – 16,34 mM TE
Atanackovic et al. (2012), Sérvia	544,4 – 1.410,4	$\text{EC}_{50}$ 0,58 – 2,91 $\mu\text{L.mL}^{-1}$
Gallego et al. (2012), Espanha	30,5 – 1.454	0.89-22.1 $\text{mmol TE.L}^{-1}$
Jiang et al. (2012), China	860 – 2.710	3.857,0 – 6.179,4 $\mu\text{M TE.L}^{-1}$
Porgali e Buyuktuncel (2012), Turquia	1.837 – 3.467	32,3 – 85,5 % inib.
Silva (2013), VSF/Brasil	2.865 – 5.029	$\text{EC}_{50}$ 2,17 – 6,50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$
Büyüktuncel, Porgali e Çolak (2014), Turquia	2.600 – 4.847	7,49 – 15,93 $\text{mmol TE.L}^{-1}$
Leeuw et al. (2014), Bélgica	948 - 3.526	3.706 – 8.699 $\mu\text{mol TE.L}^{-1}$
Zhu et al. (2014), China	1.469 – 2.149	78,88 – 98,55 % inib.
Ivanova-Petropulos et al. (2015)	1.394 – 3.097	82 - 117 $\text{mg.L}^{-1}$ TE

TE= trolox equivalente; % REM= % remanescente; NR= não relatado; % inib. = % inibição.

Diferenças entre variedades, safra, região geográfica, condições climáticas, peculiaridades de processamento e métodos de extração podem também interferir nos resultados do conteúdo de fenólicos, bem como, na forma de expressar a da atividade antioxidante (ROCKENBACH et al., 2008; RUBERTO et al., 2007). Ademais, fatores como: tempo de maceração e fermentação, pressão, maturação, clarificação e envelhecimento em garrafa também afetam a composição fenólica dos vinhos (PAIXÃO et al., 2007).

Elevadas correlações entre polifenóis totais e a atividade antioxidante foram referidas por Minussi et al., 2003, Paixão et al. (2007), Lucena et al. (2010) e Porgali e Buyuktuncel (2012), vinhos tintos comerciais da Argentina, Brasil, Chile e Portugal ( $r^2=0,9878$ ), vinhos comerciais Portugueses da Madeira ( $r^2=0,964$ ), vinhos do VSF – Brasil ( $r^2=0,9345$ ) e amostras de vinhos da Turquia ( $r^2=0,992$ ), respectivamente. Em contraposição, Di Majo et al. (2008) relataram baixa correlação linear entre os compostos fenólicos e a capacidade antioxidante em vinhos tintos Sicilianos. Este comportamento atribuído pelos autores foi devido a influência de cada molécula de polifenol e possível sinergismo ou antagonismo entre as diferentes classes de polifenóis.

Entre compostos fenólicos individuais e capacidade antioxidante foram obtidas por diversos autores, elevadas correlações, tais como: ácido gálico ( $R=0,9572$ ), (-) epicatequina ( $r=0,9583$ ) e (+) catequina ( $R=0,9172$ ) por Minussi et al., (2003); ácidos fenólicos ( $r^2=0,9713$ ), por Leeuw et al. (2014) que também encontraram moderada correlação entre o conteúdo de antocianidinas e capacidade antioxidante ( $r^2= 0,5897$ ). Fraca correlação entre resveratrol total e capacidade antioxidante foi registrada por Atanacković et al. (2012). Correlações negativas com *trans*-resveratrol ( $r^2= -0,61$ ) e *cis*-resveratrol ( $r^2= -0,55$ ) foram relatadas por Silva (2013), que também registrou forte e negativa correlação com ácido gálico ( $r^2= -0,97$ ) em vinhos do VSF – Brasil. Em contraposição, Gris et al. (2011) referiram positivas correlações entre os flavanóis e atividade antioxidante, não obstante, diferenças entre as variedades e safras em vinhos de São Joaquim, outra região do Brasil.

#### 3.4. Considerações

O continuado progresso das pesquisas sobre fenólicos dos vinhos tintos, encontra-se relacionado aos avanços da química analítica que facilitaram a obtenção de informações



sobre a importância individual dos integrantes do perfil fenólico e propiciaram um maior conhecimento das propriedades destes compostos. Não há, entretanto, consenso quanto a contribuição de específicas frações de polifenóis e seus polímeros sobre a capacidade antioxidante, tampouco, padronização de métodos e forma de expressão de resultados que deverão ser objeto de estudos. Ademais, o fato dos resultados sobre a capacidade antioxidante serem baseados em reações químicas *in vitro*, limita sua aplicação a sistemas biológicos, o que deverá ser considerado no planejamento de futuras pesquisas que avaliem *in vivo* a biodisponibilidade, retenção e reatividade de antioxidantes pelos tecidos.

#### 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AOAC – **Official methods of analysis of AOAC International**. 16<sup>o</sup> Ed., São Paulo, v.2, p.16. 1998.

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

ARNOUS, A.; MAKRIS, D. P.; KEFALAS, P. Correlation of pigment and flavanol content wine antioxidant properties in selected aged regional wines from Greece. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.15, p. 655-665, 2011.

ATANACKOVIC', M.; PETROVIC', A.; JOVIC', S.; BUKARICA, L.G.; BURSAC', M.; CVEJIC', J. Influence of winemaking techniques on the resveratrol content, total phenolic content and antioxidant potential of red wines. **Food Chemistry**, v.131, p.513–518, 2012.

BAGCHI, D.; GARG, A.; KROHN, R. L.; BAGCHI, M.; BAGCHI, B. J.; BALMOORI, J.; STOHS, S. J. Protective effects of grape seed proanthocyanidins and selected antioxidants against TPA-induced hepatic and brain lipid peroxidation and DNA fragmentation, and peritoneal macrophage activation in mice. **General Pharmacology**, v.30, p. 771-776, 1998.

BARONI M, V.; DI PAOLA NARANJO, D.; GARCÍA-FERREIRA, C.; OTAIZA, S. How good antioxidant is the red wine? Comparison of some *in vitro* and *in vivo* methods to assess the capacity of Argentinean red wines. **Food Science and Technology**, v.47, p.1-7, 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Lei N<sup>o</sup> 7.678, de 08 de novembro de 1988. **Produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho**. Disponível em <[www.agricultura.gov.br](http://www.agricultura.gov.br)>. Acesso em: 17.10.2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria n<sup>o</sup>229 de 25 de outubro de 1988. **Aprovar as normas referentes a “complementação dos padrões de identidade e qualidade do vinho”**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso: 16.10.2014.

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

BÜTÜKTUNCEL, E.; PORGALI, E.; ÇOLAK, C. Comparison of Total Phenolic Content and Total Antioxidant Activity in Local Red Wines Determined by Spectrophotometric Methods. **Food and Nutrition Sciences**, v. 5, p.1660-1667, 2014.

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

CASTILLO-MUÑOZ, N.; GÓMEZ-ALONSO, S.; GÁRCIA-ROMERO, E.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Flavonol profiles of *Vitis vinifera* red grapes and their single-cultivar wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55. p. 992-1002, 2007.

CHEN, Z. Y.; CHAN, P. T.; HO, K. Y.; FUNG, K. P.; WANG, J. Antioxidant activity of natural flavonoids is governed by number and location of their aromatic hydroxyl groups. **Chemistry and Physics of Lipids**, v.79, p. 157-163, 1996.

CHEYNIER, V.; DUEÑAS-PATON, M.; SALAS, E.; MAURY, C.; SOUQUET, J. M.; SARNI-MANCHADO, P.; FULCRAND, H. Structure and properties of wine pigments and tannins. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 57, p. 298-305, 2006.

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

DI MAJO, D.; LA GUARDIA, M.; GIAMMANCO, S.; LA NEVE, L.; GIAMMANCO, M. The Antioxidant Capacity of Red Wine in Relationship with Its Polyphenolic Constituents. **Food Chemistry**, v.111, p.45-49, 2008.

DIAS, F. S.; SILVA, M. F.; DAVID, J. M. Determination of quercetin, gallic acid, resveratrol, catechin, and malvidin in Brazilian wines elaborated in Vale do São Francisco using liquid-liquid extraction assisted by ultrasound and CG-MS. **Food Analytical Methods**, v. 6, p. 963-968, 2013.

DIMITRIUS, B. Sources of natural phenolic antioxidants. **Trends Food Science Technology**, v.17, n.9, p. 505-512, 2006.

DOWNEY, M. O.; DOKOOZLIAN, N. K.; KRSTIC, M. P. Cultural practice and environmental impacts on the flavonoid composition of grapes and wine: a review of recent research. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.57, p. 257-268, 2006.

FERNÁNDEZ-PACHON, M. S.; VILLANO, D.; GARCIA-PARRILLA, M. C.; TROCOSO, A. M. Antioxidant activity of wines and relation with their polyphenolic composition. **Analytica Chimica Acta**, v.513, p. 113-118, 2004.

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

GALLICE, W. C.; MESSERSCHMIDT, I.; PERALTA-ZAMORA, P. Caracterização espectroscópica multivariada do potencial antioxidante de vinhos. **Química Nova**, v.34, n.3, 2011.

GARRIDO, J.; BORGES, F. Wine and grape polyphenols—A chemical perspective. **Food Research International**, v. 44, p.3134–3148, 2011.

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

GIL-MUÑOZ, R.; FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, J. I.; VILA-LÓPEZ, R.; MARTINEZ-CUTILLAS, A. Anthocyanin profile in Monastrell grapes in six different areas from denomination of Origen Jumilla during ripening stage. **International Journal of Food Science and Technology**, v.45, p. 1870-1877, 2010.

GOMEZ PLAZA, E.; GIL MUÑOZ, R.; LÓPEZ ROCA, J. M.; MARTÍNEZ CUTILLAS, A.; FERNADEZ FERNADEZ, J. L. Maintenance of colour composition of a red wine during storage. Influence of prefermentative practices, maceration time and storage. **Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology**, v. 35, p. 46-53, 2002.

GRANATO, D.; KATAYAMA, F. C. U.; DE CASTRO, I. A. Phenolic composition of South American red wines classified according to their antioxidant activity, retail price and sensory quality. **Food Chemistry**, v.129, p.366–373, 2011.

GRESELE, P.; CERLETTI, C. ; GUGLIELMINIA, G.; PIGNATELLIC, P.; GAETANO, G. ; VIOLIC, F. Effects of resveratrol and other wine polyphenols on vascular function: an update. **Journal Nutrition and Biochemistry**, v.22, p. 201-211, 2011.

GUERRA, C.C.; BARNABÉ, D. Vinho. In: VENTURINI FILHO, W.G. **Tecnologia de bebidas: matéria-prima, processamento, BPF/APPCC, legislação e mercado**. Ed. Edgard Blucher: São Paulo, p. 423–451, 2005.

GUERRA, C.C.; MANDELLI, F.; TONIETTO, J.; ZANUS, M. C.; CAMARGO, U. A. **Conhecendo o essencial sobre uvas e vinhos**. Embrapa Uva e Vinho. Bento Gonçalves RS, n.48, ISSN 1516-8107, 2009.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R. L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, p.1841-1856, 2005.

IVANOVA-PETROPOULOS, V.; RICCI, A.; NEDELKOVSKI, D.; DIMOVSKA, V.; PAPPINELLO, G. P.; VERSARI, A. Targeted analysis of bioactive phenolic compounds and antioxidant activity of Macedonian red wines. **Food Chemistry**, v. 171, p.412-420, 2015.

JIANG, B.; ZHANG, Z. W. Comparison of phenolic compounds and antioxidant properties of Cabernet Sauvignon and Merlot wines from four wine grape-growing regions in China. **Molecules**, v.17, p.8804-8821, 2012.

KENNEDY, J. A. Grape and wine phenolics: Observations and recent findings. **Ciência e Investigação Agrária**, v.35, p.107-120, 2008.

- KENNEDY, J. A.; MATTHEWS, M. A.; WATERHOUSE, A. L. Effect of maturity and wine water status on grape skin and wine flavonoids. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 53, p. 268-274, 2002.
- LANDRAULT, N.; POUCHERET, P.; RAVEL, P.; GASC, F.; CROS, G.; TEISSEDRE, P. L. Antioxidant capacities and phenolics levels of French wines from different varieties and vintages. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 3341-3348, 2001.
- LEEuw, V.; KEVERS, C.; PINCEMAIL, J.; DEFRAIGNE, J. O.; DOMMES, J. Antioxidant capacity and phenolic composition of red wines from various grape varieties: Specificity of Pinot Noir. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.36. p. 40-50, 2014.
- LIMA, L.L.A.; PEREIRA, G.E.; GUERRA, N.B. Physicochemical characterization of tropical wines produced in the Northeast of Brazil. **Acta Horticulture**, v.910, p.131-134, 2011.
- LORRAIN, B.; KY, I.; PECHAMAT, L.; TEISSEDRE, P. Evolution of analysis of polyphenols from grapes, wines and extracts. **Molecules**, v.18, p. 1076-1100, 2013.
- LUCENA, A. P. S.; NASCIMENTO, R. J. B.; MACIEL, J. A. C.; TAVARES J. X.; BARBOSA, J. M.; OLIVEIRA, E. J. Antioxidant Activity and Phenolics Content of Selected Brazilian Wines. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, p. 30-36, 2010.
- MENG, J.; XU, T.; QIN, M.; ZHUANG, X.; FANG, Y.; ZHANG, Z. Phenolic characterization of Young wines made from spine grape (*Vitis davidii Foex*) grown in Chongyi Country(China). **Food Research International**, v.49, p.664-671,2012.
- MINUSSI, R. C.; ROSSI, M.; BOLOGNA, L.; CORDI, L.; ROTILIO, D.; PASTORE, G. M.; DURÁN, N. Phenolic compounds and total antioxidant potencial of commercial wines. **Food Chemistry**, v.82, p. 409-416, 2003.
- NEVES, A. C.; SPRANGER, M. I.; ZHAO, Y.; LEANDRO, M. C.; SUN, B. Effect of Addition of Commercial Grape Seed Tannins on Phenolic Composition, Chromatic Characteristics and Antioxidant Activity of Red Wine. **Journal Agriculture Food Chemistry**. v.58, p.11775–11782, 2010.
- OIV. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin (2011). *Recueil des methods internationals d'analyse des vins et des mouts*, edition 2011. 8<sup>th</sup> Assemblée Générale, 21 June 2010, Paris.
- PAIXÃO, N.; PERESTRELO, R.; MARQUES, J. C.; CAMARA, J. S. Relationship between antioxidant capacity nd total phenolic content of red, rosé and white wines. **Food Chemistry**, v. 105, p. 204-214, 2007.
- PEREIRA, G. E.; SOARES, J. M.; GUERRA, C. C.; ALENCAR, Y. C. L. de; LIRA, M. M. P.; LIMA, M. V. D. O.; SANTOS, J. Caractérisation de vins rouges tropicaux produits

au Nord-Est du Brésil. In: GERMAN VITICULTURE CONGRESS WINE IN MOTION, 59<sup>o</sup>, **Proceedings Stuttgart**, 2007.

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

QU, J. G.; ZHANG, W.; HU, Q. L.; JIN, M. F. Impact of subculture cycles and inoculum sizes on suspension cultures of *Vitis vinifera*. **Chinese Journal of Biotechnology**, v.22, p. 984-989, 2006.

QUIRÓS, A. R.; YUSTY, M. A. L.; LOPEZ-HERNANDEZ, 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.

RADOVANOVIC, A. N.; JOVANCICEVIC, B. S.; RADOVANOVIC, B. C.; MIHAJILOV–KRSTEV, T.; ZVEZDANOVIC, J. B. Antioxidant and antimicrobial potentials of Serbian red wines produced from International *Vitis vinifera* grape varieties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.92, p.2154-2161, 2012.

RISTIC, R.; DOWNEY, M. O.; ILAND, P. G.; BINDOM, K.; FRANCIS, L.; HERDERICH, M.; ROBINSON, S. P. Exclusion of sunlight from Shiraz grapes alters wine color, tannin, and sensory properties. **Australian Journal of grape and wine research**, v.13, p. 53-65, 2007.

ROCKENBACH, I. I.; SILVA, G. L.; RODRIGUES, E.; KUSKOSKI, E. M.; FETT, R. Influência do solvente no conteúdo total de polifenóis, antocianinas e atividade antioxidante de extratos de bagaço de uva (*Vitis vinifera*) variedades Tannat e Ancelota. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.28, p.238-244, 2008.

RUBERTO, G.; RENDA, A.; DAQUINO, C.; AMICO, V.; SPATAFORA, C.; TRINGALI, C.; TOMMASI, N. Polyphenol constituents and antioxidant activity of grape pomace extracts from five Sicilian red grape cultivars. **Food Chemistry**, v.100, p.203-210, 2007.

SALAS, E.; ATANASOVA, V.; PONCET-LEGRAND, C.; MEUDEC, E.; MAZAURIC, J. P.; CHEYNIER, V. Demonstration of the occurrence of flavanol-anthocyanin adducts in wine and in model solutions. **Analytica Chimica Acta**, v.513, p. 325-332, 2004.

SÁNCHEZ-MORENO, C. Review: Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems. **Food Science and Technology International**, v. 8, p. 121-137, 2002.

SERUGA, M.; NOVAK, I.; JAKOBEK, L. Determination of Polyphenols Content and Antioxidant Activity of Some Red Wines by Differential Pulse Voltammetry, HPLC and Spectrophotometric Methods. **Food Chemistry**, v.124, p. 1208-1216, 2011.  
SILVA, J. M. R. Polifenóis de vinhos tintos e brancos. **X Congresso Latino Americano de Viticultura e Enologia**, Anais – Brasil, 2005.

SILVA, S. C. P. **Composição fenólica e sua relação com a atividade antioxidante de vinhos tintos tropicais Brasileiros**, 2013, 56 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Programa de pós-graduação em Nutrição – Universidade Federal de Pernambuco/Recife.

STRATIL, P.; KUBAN, V.; FOJTOVA, J. Comparison of the Phenolic Content and total Antioxidant activity in wines as determined by Spectrophotometric Methods. **Czech Journal of Food Sciences**, v.26, p. 242-253, 2008.

TAO, Y.-S.; LIU, Y.; LI, H. Sensory characters of Cabernet Sauvignon dry red wine from Changli County (China). **Food Chemistry**. v.114, p. 565-569, 2009.

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. **Journal Nutrition Biochemistry**, v.11, p.114-119, 2000.

XIANG, L.; XIAO, L.; WANG, Y.; LI, H.; HUANG, Z.; HE, X. Health benefits of wine: Don't expect resveratrol too much. **Food Chemistry**, v.156, p. 258-263, 2014.

YOO, Y. J.; PRENZLER, P. D.; SALIBA, A. J.; RYAN, D. Assessment of some Australian red wines for price, phenolic content, antioxidant activity, and vintage in relation to functional food prospects. **Journal of Food Science**, v.76, p. 1355-1364, 2011.

ZHU F., DU B., SHI P., LI F. Phenolic profile and antioxidant capacity of ten dry red wines from two major wine-producing Regions in China. **Advance Journal of Food Science and Technology**, v. 6, p. 344-349, 2014.

**5. CAPÍTULO I: ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE VINHOS TINTOS  
TROPICAIS BRASILEIROS E SUA RELAÇÃO COM O CONTÉUDO  
FENÓLICO**



## Resumo

O objetivo desse estudo foi analisar a capacidade antioxidante de várias amostras de vinhos tintos comerciais elaborados no Vale do São Francisco – Nordeste do Brasil, avaliar sua dependência da cultivar, safra, vinícola e investigar sua correlação com o conteúdo fenólicos totais. Vinhos das cultivares de uva: Cabernet Sauvignon, Petite Syrah, Ruby Cabernet, Syrah, Tannat e Tempranillo foram avaliados, em triplicata, quanto ao conteúdo de fenólicos totais pelo reagente Folin Ciocalteu, utilizando ácido gálico como padrão e à atividade antioxidante, pelo DPPH\*. Independentemente da safra, variedade e vinícola, a maioria dos vinhos (80%) apresentou elevadas percentagens de inibição do DPPH\* (>94,90%) e variabilidade significativa em seus níveis de compostos fenólicos totais ( $1.045,43 \pm 0,1$  a  $6758,93 \pm 1,10$  mg.L<sup>-1</sup> equivalente de ácido gálico nos vinhos de Cabernet Sauvignon e Syrah, respectivamente. A maior correlação entre teor de fenólicos totais e capacidade antioxidante entre os vinhos monovarietais ( $r = 0,94$  com  $p = 0,22$ ), foi exibida pelo Tannat e entre as vinícolas ( $r = -0,90$ , com  $p = 0,00$ ), pela codificada como I. Embora este estudo demonstre que os vinhos do Vale do São Francisco apresentam uma potente capacidade de sequestro, fraca correlação foi encontrada, entre o teor de fenólicos totais e atividade antioxidante. Desta forma, indica que o processo de vinificação, o tipo e, presumivelmente, o grau de polimerização de compostos fenólicos influenciaram a capacidade antioxidante destes vinhos.

Palavras chave: capacidade antioxidante, vinhos tintos, teor de polifenóis, DPPH\*.

## Abstract

The aim of this study was to analyze the antioxidant capacity of various samples of commercial red wines produced in the São Francisco Valley - Northeast Brazil, evaluate their dependence on varieties, vintages, wineries and investigate its correlation with the total phenolic content. Wines from grape varieties: Cabernet Sauvignon, Petite Syrah, Cabernet Ruby, Syrah, Tannat and Tempranillo were evaluated in triplicate on the total phenolic content by Folin Ciocalteu reagent using gallic acid as standard and antioxidant capacity by DPPH\*. Regardless of the vintage, variety and wineries, most wines (80%) had high percentages inhibition of DPPH\* (> 94.90%) and significant variability in their levels

of phenolic compounds (of  $1045.43 \pm 0.1$  to  $6758.93 \pm 1.10$  mg.L<sup>-1</sup> gallic acid equivalent in Cabernet Sauvignon and Syrah wines, respectively. The highest correlation between total phenolic content and antioxidant capacity among varietal wines ( $r=0.94$ ,  $p=0.22$ ), was exhibited by Tannat and between wineries ( $r=-0.90$ ,  $p=0.00$ ), the coded I. Although this study demonstrates that the São Francisco Valley wines have a powerful capacity sequestration, a weak correlation was found between total phenolic content and antioxidant capacity. Thus, indicates that the winemaking process, the type and presumably the degree of polymerization of phenolic compounds influencing the antioxidant capacity of these wines.

Keyword: antioxidant capacity, red wines, polyphenol content, DPPH\*.

## Introdução

A promulgação do "paradoxo francês" por De Lorgeril et al. (1996) impulsionou o interesse da comunidade científica em avaliar os efeitos benéficos do consumo moderado de vinho tinto sobre a saúde (GUILFORD e PEZZUTO, 2011). Estes efeitos são atribuídos aos compostos fenólicos, cuja estrutura química, os capacita a atuar como antioxidantes, sequestrando e neutralizando radicais livres (LEEUEW et al., 2014). No entanto, contrastantes e confusos resultados são veiculados pela literatura, no que diz respeito a correlação entre a capacidade antioxidante (CA) e o conteúdo de polifenóis totais (CFT) de vinhos tintos. Correlações elevadas e positivas entre CFT e CA em vinhos da Macedônia, Turquia, China, Sérvia, Turquia, Croácia e Itália, foram relatadas dentre outros, por Petropolous, et al (2015).; Bütüktuncel, Porgali e Çolak (2014); Zhu et al. (2014), Atanacković et al. (2012); Porgali e Bütüktuncel (2012); Seruga, Novak e Jakobek (2011) e Cimino et al. (2007), respectivamente. Em contraposição, estudos de Baroni et al. (2012) e Silva (2013) registraram correlações negativas em vinhos da Argentina e do Brasil, respectivamente. Além de resultados semelhantes, aos acima mencionado, Di. Majo et al. (2008) encontraram elevada CA em vinhos tintos Sicilianos com pequeno CFT. Diferenças entre variedades, safras, região geográfica, condições edafoclimáticas durante a maturação da uva, processo de vinificação e envelhecimento, influenciam o CFT, bem como a expressão de sua CA (ROCKENBACH et al., 2008 e RUBERTO et al., 2007).

Ademais há um considerável número de métodos analíticos (*in vitro*) para avaliar a CA, que diferem uns dos outros quanto aos substratos utilizados, provas, condições de reação, e formas de expressão dos resultados (HUANG et al., 2005). Destes, a "Organização Internacional da Vinha e do Vinho - OIV, (2011), recomendou o 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl - DPPH\*, sensível método colorimétrico para avaliar a capacidade antioxidante dos vinhos.

Apesar do interesse da indústria em promover o consumo de vinho, como benéfico à saúde, a literatura científica disponível (Granato et al., 2011; Lucena et al., 2010; Silva, 2013) sobre a relação entre CFT e CA dos vinhos tintos produzidos na Vale do São Francisco, ainda é incipiente e controversa. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a correlação entre CA e CFT em diferentes vinhos tintos tropicais elaborados no VSF, para melhor compreender a influência da variedade, safra e vinícolas (processo de vinificação) sobre esta propriedade funcional.

## Materiais e Métodos

Triplicata de quinze vinhos tintos comerciais de diferentes variedades de uvas e safras cultivadas em vinhedos do VSF, localizado no Nordeste do Brasil, foram analisados. As amostras monovarietais, disponibilizadas por quatro vinícolas (codificadas como I, II, III e IV), foram elaboradas a partir das cvs. Cabernet Sauvignon (CS, n=9), Petite Syrah (PS, n=6), Ruby Cabernet (RC, n=6), Syrah (SY, n=9), Tannat (TA, n=3), Tempranillo (TP, n=9) e de um corte de Cabernet Sauvignon/Syrah (CS/SY, n=3). Todas as garrafas de vinho foram transportadas para o Laboratório de Experimentação e Análise de Alimentos (LEAAL) Nonete Barbosa Guerra – UFPE, onde alíquotas de 50 mL foram transferidas para tubos *falcons*®, imediatamente, imersos em nitrogênio líquido e estocados a -80°C até o momento das análises.

O conteúdo de fenólicos totais foi determinado em espectrofotômetro UV/Vis (Varian®) em 725nm, após a diluição a 0,1% em água destilada, e reação com o reagente Folin-Ciocalteu estabilizado com carbonato de sódio. O resultado foi calculado a partir de uma curva de calibração utilizando o ácido gálico como padrão (0,40 – 8,0 mg.L<sup>-1</sup>) e os dados, expressos em mg de equivalentes de ácido gálico por litro (EAG).L<sup>-1</sup> (GIOVANELLI e BURATTTI, 2009; MIRA et al., 2008).

A capacidade de sequestro do DPPH\* foi avaliada, conforme metodologia descrita por Nixdorf e Hermosín-Gutierrez (2010): 100 µL de vinho, diluído em metanol

foi adicionado em 2,9 mL de solução metanólica do radical DPPH\* ( $6 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>). A mistura reagiu no escuro por 30 minutos a 25°C e o percentual de redução da absorbância foi medido a 517 nm. O percentual de inibição foi calculado pela seguinte fórmula:

$$\% \text{ de Inibição} = (A_{\text{DPPH}} - A_{\text{vinho}}) / A_{\text{DPPH}} \times 100$$

Onde,  $A_{\text{DPPH}}$ : absorbância da solução de DPPH\* e metanol

$A_{\text{vinho}}$ : absorbância da amostra

### *Análise Estatística*

As análises foram efetuadas em triplicata e os resultados expressos como média e desvio-padrão. Análise de variância (ANOVA) e Kruskal-Wallis e correlação de Pearson foram aplicadas aos dados obtidos. O critério de significância estatística foi  $p < 0,05$ . A análise foi processada no estatístico SPSS versão 19.0.

### Resultados e Discussão

Os resultados do conteúdo de fenólicos totais e capacidade antioxidante dos vinhos tintos tropicais encontram-se apresentados na Tabela 1. Como esperado, a média do CFT de todos os vinhos analisados, variou de  $1.045,43 \pm 0,10$  para  $6.758,93 \pm 1,10$  mg EAG.L<sup>-1</sup>. O menor e o maior valor foram encontrados nos vinhos de CS e SY, respectivamente, ambos da mesma vinícola (IV) e safra (2012). O maior conteúdo médio de fenólicos totais-CFT entre as variedades, foi apresentado pela PSY ( $5.021,47 \pm 1.031,01$  mg EAG.L<sup>-1</sup>) e entre as vinícolas, a IV ( $4.764,92 \pm 2.605,71$  mg EAG.L<sup>-1</sup>). Estes resultados concordam com os referidos por Lucena et al. (2010) – 3.200 mg EAG.L<sup>-1</sup> para Cabernet Sauvignon e 5.900 mg EAG.L<sup>-1</sup> para Syrah – dessa Região, entretanto, discordam dos achados de Silva (2013) que destacaram os vinhos de Cabernet Sauvignon. Nossos resultados comprovam a superioridade dos vinhos brasileiros tropicais, quanto ao CFT, em relação aos dos vinhos produzidos em diversos países do mundo, conforme estudo comparativo realizado por Bütüktüncel, Porgali e Çolak (2014). Esta grande variabilidade que reflete sobre a qualidade e propriedades funcionais dos vinhos, é derivada de fatores diversos, tais como: cultivar, localização vinícola, clima, tipo de solo, técnicas de processamento e envelhecimento (BÜTÜKTUNCEL, PORGALI e ÇOLAK, 2014).

Tabela 1. Valores médios da capacidade sequestrante do radical DPPH\* e concentração de fenólicos totais em vinhos tintos do Vale do São Francisco, elaborados por distintas vinícolas e variedades de uvas, em diferentes safras.

<b>Vinícola</b>	<b>Variedade</b>	<b>Safra</b>	<b>CFT (mg.L<sup>-1</sup> EAG)</b>	<b>CA (%inb.)</b>
II	Cabernet Sauvignon	2013	3.539,67 <sup>c</sup> ± 057	98,09%
IV	Cabernet Sauvignon	2012	1.045,43 <sup>e</sup> ± 0,10	97,27%
I	Cabernet Sauvignon	2011	1.959,76 <sup>e</sup> ± 0,26	95,13%
IV	Tempranillo	2012	6.716,1 <sup>a</sup> ± 1,81	98,50%
II	Tempranillo	2012	3.435,70 <sup>c</sup> ± 0,18	96,98%
I	Tempranillo	2012	1.918,42 <sup>e</sup> ± 0,24	97,63%
IV	Syrah	2012	6.758,93 <sup>a</sup> ± 1,10	97,00%
III	Syrah	2011	4.780,50 <sup>b,c</sup> ± 0,80	94,90%
III	Syrah	2010	1.771,22 <sup>e</sup> ± 0,35	96,06%
II	Petite Syrah	2012	5.354,00 <sup>b</sup> ± 0,84	79,06%
I	Petite Syrah	2007	4.688,93 <sup>b,c</sup> ± 1,28	67,72%
II	Ruby Cabernet	2013	3.353,53 <sup>c</sup> ± 0,62	95,75%
II	Ruby Cabernet	2012	3.652,97 <sup>c,d</sup> ± 0,53	98,27%
II	Tannat	2012	2.048,13 <sup>d,e</sup> ± 0,26	98,11%
IV	C.S/Syrah	2012	4.536,20 <sup>b,c</sup> ± 0,59	65,37%

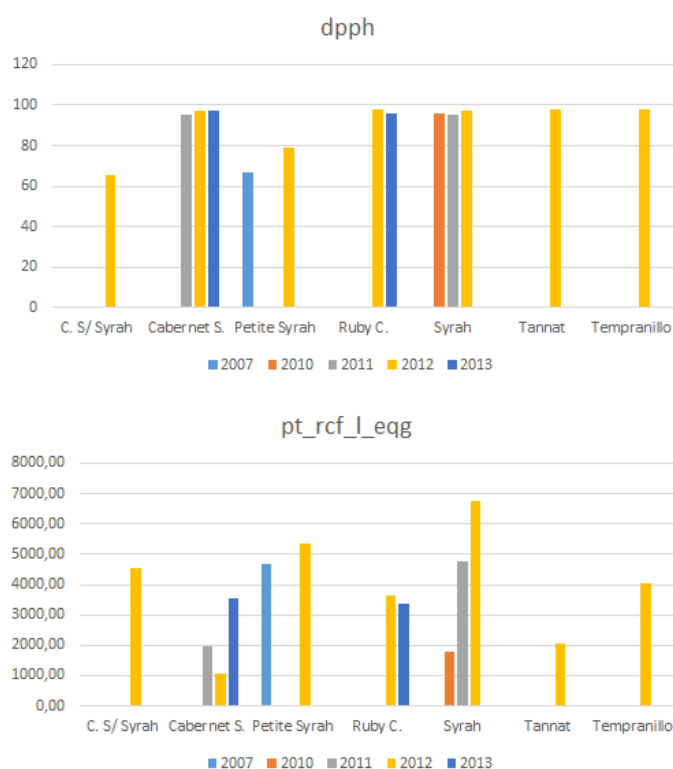
CPT: conteúdo de polifenóis totais; CA (%inb.): capacidade antioxidante em percentual de inibição do DPPH\*;  
C.S.: Cabernet Sauvignon. Médias seguidas da mesma letra não diferem pelo teste de Duncan's ( $p < 0,05$ )

Tabela 2. Coeficiente de correlação de Pearson de valores de polifenóis totais e capacidade antioxidante.

<b>Variedades/Vinícolas</b>	<b>Correlação</b>	<b>p-valor</b>
<b>Variedades</b>		
Cabernet Sauvignon / Syrah	0,45	0,70
Cabernet Sauvignon	0,09	0,83
Petite Syrah	0,32	0,54
Ruby Cabernet	0,38	0,46
Syrah	0,16	0,69
Tannat	0,94	0,22
<b>Vinícolas</b>		
I	- 0,90	0,00
II	- 0,72	0,00
III	- 0,85	0,03
IV	0,07	0,83

Independentemente, da variedade, safra e vinícolas, 80% dos vinhos avaliados apresentaram elevados valores (>94, 90%) de percentual de sequestro (Tabela 1). Embora a literatura relate uma relação causativa entre a CA e CFT, uma análise geral desta relação, resultou uma correlação de -0,27, com  $p = 0,08$ , relativamente, fraca e decrescente (Tabela 2). De fato vinhos como PS 2012 e 2007 e CS/SY- IV (2012) - com os maiores valores médios de CFT, apresentaram o menor poder antioxidante - e outros com inferiores CFT como os de CS-IV, CS-I e SY III - safras 2012, 2011 e 2010 respectivamente, e TA apresentaram elevada atividade seqüestradora de radicais livres (Figura 1). De acordo com Di Majo et al. (2008) que encontraram resultados semelhantes, essa variabilidade pode ser decorrente: das diferentes respostas de cada classe de polifenóis devido ao número e posição de grupos -OH e -OCH<sub>3</sub> no anel; grau de polimerização e relação entre as formas poliméricas e monoméricas, de moléculas de radicais contidas no vinho e possível sinergismo e/ou antagonismo entre as classes de polifenóis.

Figura 1. Capacidade antioxidante de vinhos do VSF elaborados com diferentes cultivares (Cabernet Sauvignon, Petite Syrah, Ruby Cabernet, Syrah, Tannat, Tempranillo e de um corte de Cabernet Sauvignon/Syrah) em relação as safras (2007, 2010, 2011, 2012 e 2013).



Quando os vinhos foram agrupados em função das cultivares e das vinícolas, as maiores correlações entre o conteúdo de fenólicos totais e a capacidade antioxidante foram respectivamente, exibidas pela Tannat e pela vinícola I. Conforme (Tabela 2) com exceção da vinícola IV, as demais também apresentaram correlações fortes, significativas e decrescentes. Estes resultados, são respaldados por Di Majo et al. (2008), ao informarem que "as propriedades antioxidantes do vinho tinto parecem ser influenciadas de forma desigual por safras, vinícolas (procedimentos de vinificação) e cultivares". As significativas diferenças da capacidade antioxidante, entre vinícolas são, provavelmente, devidas aos distintos procedimentos enológicos utilizados. Estes resultados indicam a necessidade de estender as pesquisas ao complexo contexto do sinergismo e/ou ações antagonistas dos compostos bioativos individuais envolvidos (RUIZ-RODRIGUEZ et al., 2013).

#### Conclusão

Independentemente das diferenças entre variedades, safras e vinícolas (processo de vinificação), os vinhos do VSF contém alto teor de polifenóis totais e potente capacidade sequestrante. No entanto, fracas correlações foram encontradas, entre CFT e CA, exceto para os vinhos de Tannat. Entre vinícolas, as significativas correlações obtidas para a maioria delas, indicam a influência de diferentes processos tecnológicos na atividade antioxidante. Estes resultados sugerem que a capacidade antioxidante dos vinhos foi influenciada pelo tipo e, presumivelmente, grau de polimerização de compostos fenólicos e que os vinhos do VSF são fontes promissoras de antioxidante natural com efeitos benéficos à saúde humana.

#### Agradecimentos

CNPq e vinícolas do VSF, que forneceram: reagentes e garrafas de vinho, respectivamente.

#### Bibliografia Consultada

ATANACKOVIC´, M.; PETROVIC´, A.; JOVIC´, S.; BUKARICA, L. G.; BURSAC´, M.; CVEJIC´, J. Influence of winemaking techniques on the resveratrol content, total phenolic content and antioxidant potential of red wines. **Food Chemistry**, v.131, p.513–518, 2012.

BARONI M, V.; DI PAOLA NARANJO, D.; GARCÍA-FERREIRA, C.; OTAIZA, S. How good antioxidant is the red wine? Comparison of some *in vitro* and *in vivo* methods to assess the capacity of Argentinean red wines. **Food Science and Technology**, v.47, p.1-7, 2012.

BÜTÜKTUNCEL, E.; PORGALI, E.; ÇOLAK, C. Comparison of Total Phenolic Content and Total Antioxidant Activity in Local Red Wines Determined by Spectrophotometric Methods. **Food and Nutrition Sciences**, v. 5, p.1660-1667,2014.

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

DE LORGERIL, M.; SALEN, P.; MARTIN, J. L.; MEMELLE, N.; MONJAUD, I.; TOUBOUL, P.; DELAYE, J. Effect of a Mediterranean diet on the rate of cardiovascular complications in patients with coronary artery disease. Insights into the protective effect of certain nutrients. **Journal of the American College of Cardiology**, v.28, p.1103-1108, 1996.

DI MAJO, D.; LA GUARDIA, M.; GIAMMANCO, S.; LA NEVE, L.; GIAMMANCO, M. The Antioxidant Capacity of Red Wine in Relationship with Its Polyphenolic Constituents. **Food Chemistry**, v.111, p.45-49, 2008.

GIOVANELLI, G.; BURATTI, S. Comparison of polyphenolic composition and antioxidant activity of wild Italian blueberries and some cultivated varieties. **Food Chemistry**, v.112, p. 903-908, 2009.

GRANATO, D.; KATAYAMA, F. C. U.; DE CASTRO, I. A. Phenolic composition of South American red wines classified according to their antioxidant activity, retail price and sensory quality. **Food Chemistry**, v.129, p.366-373, 2011.

GUILFORD J. M., PEZZUTO J. M. Wine and health: a review. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 62, p. 471-486 , 2011.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R.L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, p.1841-1856, 2005.

IVANOVA-PETROPOLOUS, V.; RICCI, A.; NEDELKOVSKI, D.; DIMOVSKA, V.; PARPINELLO, G. P.; VERSARI, A. Targeted analysis of bioactive phenolic compounds and antioxidant activity of Macedonian red wines. **Food Chemistry**, v.171, p.412-420, 2015.

LEEuw, V.; KEVERS, C.; PINCEMAIL, J.; DEFRAIGNE, J.O.; DOMMES, J. Antioxidant capacity and phenolic composition of red wines from various grape varieties: Specificity of Pinot Noir. **Journal of Food Composition and Analysis**, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2014.07.001>.



LIMA, L.L.A.; PEREIRA, G.E.; GUERRA, N.B. Physicochemical characterization of tropical wines produced in the Northeast of Brazil. **Acta Horticulture**, 910, 131-134, 2011.

LUCENA, A. P. S.; NASCIMENTO, R. J. B.; MACIEL, J. A. C.; TAVARES J. X.; BARBOSA, J. M.; OLIVEIRA, E. J. Antioxidant Activity and Phenolics Content of Selected Brazilian Wines. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.23, p.30-36, 2010.

NIXDORF, S. L., HERMOSIN-GUTIERREZ., 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.

OIV, 2011 Organisation Internationale de la Vigne et du Vin (2011). **Recueil des methods internationaux d'analyse des vins et des mouts**, edition 2011. 8th Assemblée Générale, 21 June 2010, Paris.

SILVA, S. C. P. **Composição fenólica e sua relação com a atividade antioxidante de vinhos tintos tropicais Brasileiros**, 2013, 56 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Programa de pós-graduação em Nutrição – Universidade Federal de Pernambuco/Recife.

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

ROCKENBACH, I. I.; SILVA, G. L.; RODRIGUES, E.; KUSKOSKI, E. M.; FETT, R. Influência do solvente no conteúdo total de polifenóis, antocianinas e atividade antioxidante de extratos de bagaço de uva (*Vitis vinifera*) variedades Tannat e Ancelota. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.28, p.238-244, 2008.

RUBERTO, G.; RENDA, A.; DAQUINO, C.; AMICO, V.; SPATAFORA, C.; TRINGALI, C.; TOMMASI, N. Polyphenol constituents and antioxidant activity of grape pomace extracts from five Sicilian red grape cultivars. **Food Chemistry, Barking**, v.100, p.203-210, 2007.

RUIZ-RODRIGUEZ, B. M.; ANCOS, B.; SANCHEZ-MORENO, C.; FERNADEZ-RUIZ, V.; SANCHEZ-MATA, M. C.; CAMARA, M.; TARDÍO, J. Wild blackthorn (*Prunus spinosa* L.) and hawthorn (*Crataegus monoguna* Jacq.) fruits as valuable sources of antioxidants. **Fruits**, v. 69, p. 61-73, 2013.

SERUGA, M.; NOVAK, I.; JAKOBEK, L. Determination of Polyphenols Content and Antioxidant Activity of Some Red Wines by Differential Pulse Voltammetry, HPLC and Spectrophotometric Methods. **Food Chemistry**, v.124, p. 1208-1216, 2011.

ZHU, F.; DU, B.; SHI, P.; LI, F. Phenolic profile and antioxidant capacity of ten dry red wines from two major wine-producing Regions in China. **Advance Journal of Food Science and Technology**, v. 6, p. 344-349, 2014

**6. CAPÍTULO II: CARACTERIZAÇÃO DE VINHOS TINTOS DO VALE DO SÃO FRANCISCO BASEADA EM PARÂMETROS QUÍMICOS, CROMÁTICOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE**

## Resumo

Quarenta e cinco amostras de vinhos tintos comerciais de distintas variedades e safras, elaborados em quatro vinícolas do Vale do São Francisco, foram caracterizados por meio de parâmetros químicos, cromáticos e atividade antioxidante por métodos espectrofotométricos e cromatográficos. Técnicas estatísticas multivariadas separam os vinhos em quatro *clusters* de acordo com a melhor combinação das variáveis: DPPH\*, compostos fenólicos totais e individuais, parâmetros cromáticos, cultivares e vinícolas. Os vinhos do *cluster* 3 - Ruby Cabernet, Cabernet Sauvignon e Tempranillo - foram caracterizados pela melhor combinação de ácido gálico, miricetina, quercetina, caempferol, tonalidade, percentual de azul e capacidade antioxidante. A constatação que os vinhos deste cluster juntamente com os do *cluster* 4 (SY e TP) são provenientes de uma única vinícola II e IV, respectivamente, sugere forte associação com as práticas tecnológicas de vinificação empregadas.

Palavras-chave: atividade antioxidante, parâmetros químicos e cromáticos, vinhos tintos.

## Abstract

Forty-five samples of commercial red wines from different varieties and vintages produced in four wineries of the São Francisco Valley, were characterized by chemical, chromatic and antioxidant activity by spectrophotometric and chromatographic methods. Multivariate statistical techniques separate the wines into four clusters according to the best combination of variables: DPPH\*, total and individual phenolic compounds, chromatic parameters, cultivars and wineries. The three cluster wines - Ruby Cabernet, Cabernet Sauvignon and Tempranillo - were characterized by the best combination of gallic acid, kaempferol, quercetin, tonality, percentage of blue and antioxidant capacity. The finding that the wines of this cluster with the cluster 4 (SY and TP) are from a single winery II and IV, respectively, suggest a strong association with technological practices employed in winemaking.

Keywords: antioxidant activity, chemical and chromatic parameters, red wines.

## Introdução

O Vale do São Francisco – VSF, referência da viticultura tropical que iniciou sua produção comercial na década de 1980, desponta, atualmente como o segundo maior produtor de vinhos finos no Brasil, portanto, promissora oportunidade econômica para o desenvolvimento desta Região. Localizado no semiárido brasileiro, latitude 8° e 9°, solo de aluvião de baixa fertilidade e insolação de 3.000 horas/ano, esta Região é a única a produzir uvas viníferas durante o ano todo – duas safras, ano (TONIETTO e TEIXEIRA, 2004).

Para aumentar a competitividade dos vinhos de VSF no mercado global é necessário, entretanto, obter distinção e reconhecimento de produtos com características de qualidade específicas originadas de uma particular região geográfica. Estudos preliminares sobre a composição fenólica dos vinhos tem sido realizados utilizando técnicas espectrofotométricas e cromatográficas (CLAE) cujos resultados ressaltam teores consideráveis de polifenóis totais (LIMA et al., 2011) e de compostos fenólicos de interesse biológico como a rutina, quercetina (ROCHA, 2004), *cis*-resveratrol (LUCENA et al., 2010) e *trans*-resveratrol (LIMA et al., 2011).

Os benéficos efeitos do consumo moderado de vinhos sobre a saúde vem sendo objeto de pesquisas, devido a presença de polifenóis, cuja estrutura química os capacita a atuar na redução do risco de doenças relacionadas ao estresse oxidativo (GINJOM et al., 2010). Esta composição fenólica é, entretanto, qualitativa e quantitativamente, afetada pela variedade e amadurecimento das uvas, fatores ambientais, procedimentos de cultivo e práticas enológicas (CASTILLO-SANCHEZ et al., 2008; BAIANO et al., 2009).

Ademais, os fenólicos contidos no complexo sistema dos vinhos são substâncias bastante lábeis que podem sofrer diversas transformações químicas durante a estocagem e envelhecimento. Elevadas e positivas correlações ( $p < 0,01$ ) entre conteúdo total de fenólicos (CTF) e capacidade antioxidante (CA) em vinhos tintos do VSF foram reportadas por Lucena et al. (2010) e Silva (2013) embora esta última, tenha também reportado elevada e negativa correlação em vinhos de Cabernet Sauvignon.

Verifica-se portanto que apesar do incremento da participação dos vinhos brasileiros no mercado global, a literatura disponível sobre a composição fenólica e atividade antioxidante nos vinhos do VSF são incipientes, principalmente no que concerne ao estabelecimento de correlações entre estes parâmetros que serão objetivo desta pesquisa.

## Material e Métodos

### *Amostras de vinho tinto*

Um total de 45 vinhos tintos de diferentes safras, elaborados por distintas vinícolas do VSF, codificadas como I, II, III e IV, foram elaborados a partir das cvs. Cabernet Sauvignon (CS, n=9), Petite Syrah (PS, n=6), Ruby Cabernet (RC, n=6), Syrah (SY, n=9), Tannat (TA, n=3), Tempranillo (TP, n=9) e de um corte de Cabernet Sauvignon/Syrah (CS/SY, n=3). Todas as garrafas de vinho foram transportadas para o Laboratório de Experimentação e Análise de Alimentos (LEAAL) Nonete Barbosa Guerra – UFPE, onde alíquotas de 50 mL foram transferidas para tubos *falcons*®, imediatamente, imersos em nitrogênio líquido e estocados a -80°C até o momento das análises.

### *Padrões e Reagentes*

Reagente Folin-Ciocalteu, ácido gálico, metanol P.A., carbonato de sódio, ácido gálico, vanilina, clorofórmio, etanol, acetonitrila, DPPH\* (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), tampão fosfato, ácido clorídrico, ácido sulfúrico, acetonitrila (grau CLAE), metanol (grau CLAE), padrões analíticos de estilbenos (*cis*- e *trans*-resveratrol), flavonóis (rutina, miricetina, quercetina e caempferol) e ácidos fenólicos (gálico, vanílico, p-cumárico, e elágico).

### *Parâmetros enológicos clássicos*

As análises físico-químicas clássicas: pH, acidez volátil, acidez total, densidade e teor alcoólico foram realizadas, em triplicata, conforme métodos oficiais para análise de vinhos (OIV, 2014).

### *Análises espectrofotométricas*

Os vinhos foram analisados em espectrofotômetro UV-VIS (Varian®) quanto ao conteúdo fenólico total, antocianinas, cor e atividade antioxidante *in vitro* – DPPH\*.

O conteúdo de polifenóis totais (CFT) foi mensurado em triplicata, após diluição a 0,1% em água destilada, e reação com reagente fenólico Folin-Ciocalteu estabilizada com carbonato de sódio. A absorbância foi mensurada em espectrofotômetro à 725nm. O conteúdo total de fenólicos foi determinado por uma curva padrão de ácido gálico (0,40 – 8,0 mg.L<sup>-1</sup>), e os resultados expressos como miligrama em equivalentes de ácido gálico por litro (mg EAG.L<sup>-1</sup>) (GIOVANELLI e BURATTI, 2009; MIRA et al., 2008).

O teor de antocianinas monoméricas (ANT) foi determinado por espectrofotometria, a 520nm, pelo método de pH diferencial (OIV,1990). De cada vinho foram transferidas duas alíquotas de 1mL para tubos de ensaio âmbar. Em ambos os tubos foi adicionado 1 mL de solução ácida de etanol (0,1% de HCL). Em um deles foi adicionado 10 mL de solução aquosa de HCl (2%) e ao outro 10mL de solução tampão pH 3,0. Os resultados foram calculados por meio da seguinte equação e expressos em miligrama de malvidina 3-glicosídeo por litro (mg de malvidina L<sup>1</sup>).

$$\text{ANT (mg.L}^{-1}\text{)} = 388 \text{ X (A}_{\text{ácido}} - \text{A}_{\text{tampão}})$$

Onde, A: absorvância

ANT: antocianinas monoméricas

A intensidade da cor (IC) dos vinhos foi determinada por espectrofotometria UV/Vis, em triplicata, pelo somatório das absorvâncias a 420, 520 e 620 nm e a tonalidade (T) pela razão entre as absorvâncias a 420nm e 520 nm (CAILLÉ et al., 2010; GLORIES, 1984). Ademais, foram calculados os seguintes índices colorimétricos: percentual de amarelo, percentual de vermelho e percentual de azul, com os respectivos comprimentos de onda 420 nm, 520 nm e 620 nm, em relação a intensidade de cor (MONAGAS et al., 2006; GLORIES, 1984).

A capacidade sequestrante de radicais livres pelo DPPH\* foi determinada, em triplicata utilizando o método descrito por Nixdorf e Hermosin-Gutierrez (2010). O procedimento consistiu na adição de 100µL do vinho diluído em metanol, em 2,9 mL de solução metanólica do radical DPPH\* (6x10<sup>-5</sup>mol.L<sup>-1</sup>), cuja percentagem de redução de absorvância foi medido a 517 nm. O percentual de inibição do radical DPPH foi calculado pela equação:

$$\% \text{ de Inibição} = (\text{A}_{\text{DPPH}} - \text{A}_{\text{vinho}}) / \text{A}_{\text{DPPH}} \times 100$$

Onde, A<sub>DPPH</sub>: absorvância da solução de DPPH\* e metanol

A<sub>vinho</sub>: absorvância da amostra

#### *Análises cromatográficas*

Para identificar e quantificar os flavonóis (rutina, miricetina, quercetina e caempferol), ácidos fenólicos (gálico, vanílico, p-cumárico e elágico) e estilbenos (*cis*- e *trans*-resveratrol) foi utilizado cromatógrafo líquido de alta eficiência (*Ultimate 3000 Dionex*®, com coluna analítica *Acclaim*®120 *Dionex* C-18, 250 mm x 4,6 mm, 5 µm)

fluxo da fase móvel  $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , temperatura do forno de  $36^\circ \text{ C}$ , volume de injeção de  $20\mu\text{L}$  e comprimentos de onda de 220, 260, 306 e 368nm. A fase móvel foi constituída pela solução A (ácido fosfórico, 0,5% em água Milli-Q®:metanol (90:10)) e solução B (ácido fosfórico, 0,5% em água Milli-Q®:metanol (10:90)). Para separação dos compostos uma mistura gradiente das soluções A e B foi realizada: 0 a 25min, 0 a 20% B; 25 a 35min, 20 a 25% B; 35 a 55min, 25 a 55% B; 55 a 65min, 55 a 65% B; 65 a 75min, 65 a 80% de B e 75 a 80 min, 80 a 95% de B. A quantificação foi efetuada por meio de curva analítica em metanol, com padronização externa e as amostras diluídas a 10% com metanol e filtradas a  $0,45\mu\text{m}$  (LIMA et al., 2011; PORGALI e BYUKTUNCEL, 2012).

### *Análise Estatística*

Os dados, obtidos em triplicata foram apresentados como média e desvio padrão. Uma matriz de correlação bivariada dos dados foi produzida para medir a associação entre as variáveis e exibir o coeficiente de correlação de Pearson (r), cuja significância foi determinada pelos valores *p*. A análise hierárquica foi utilizada para classificar os *clusters* (AHC), utilizando as seguintes variáveis: DPPH\*, compostos fenólicos totais e individuais, parâmetros cromáticos, cultivares e vinícolas. Um dendrograma para amostras foi construído. Para comparar os resultados dentro dos quatro *clusters* sugeridos foi aplicado ANOVA e o teste de Duncan's ( $p < 0,05$ ) para identificar possíveis diferenças entre as médias. Para as variáveis que não apresentaram normalidade ( $p < 0,05$  no teste de Kolmogorov-Smirnov) foi usado o teste de comparação múltipla não-paramétrica - Kruskal-Wallis. Valores de *p* inferiores a 0,05 foram considerados significantes. Autoescalamento foi usado como pré-tratamento dos resultados para equalizar a importância estatística de todas as variáveis (PARRA et al, 2006). Para todos os procedimentos foi empregado o *Statistic 9.0* software (*Stat-Soft*, Tulsa, OK, USA) e o *SPSS for Windows 19.0*.

## Resultados e Discussão

### *Parâmetros enológicos clássicos*

A Tabela 1 expressa os resultados das características físico-químicas de 15 vinhos tintos elaborados no VSF, a partir de distintas variedades e vinícolas, no momento da abertura das garrafas. Não obstante as diferenças observadas, os resultados são, de um

modo geral, consistentes com os encontrados na literatura (RIZZON e MIELE, 2002; MOTA et al., 2009).

Tabela 1. Características de vinhos tintos agrupados por vinícola, variedade, safra e parâmetros físico-químicos.

Informações comerciais		Parâmetros físico-químicos				
Vinícolas	Variedade/ Safra	Álcool (%)	Acidez total (meq.L <sup>-1</sup> )	Acidez volátil (meq.L <sup>-1</sup> )	pH	Densidade específica (g.mL <sup>-1</sup> a 20°C)
I	TP 2012	12,17	81,51	5,77	3,98	0,9957
	CS 2011	11	62,52	4,75	4,17	0,9961
	PS 2007	10,33	86,95	6,45	4,17	0,997
	Média	11,17 <sup>b</sup>	76,99 <sup>a</sup>	5,66 <sup>a</sup>	4,08 <sup>a</sup>	0,9963 <sup>a</sup>
	DV	±0,76	±10,47	±0,70	± 0,09	±0,00
II	TP 2012	12,33	70,64	6,45	4,1	0,9954
	CS 2013	11,33	65,21	5,77	4,44	0,9971
	PS 2012	11,33	70,64	6,96	4,32	0,9986
	RC 2012	11,67	62,49	5,43	4,16	0,9961
	RC 2013	12	61,81	5,94	4,34	0,9971
	TA 2012	12,33	70,64	3,05	4,76	0,9945
	Média	11,83 <sup>b</sup>	66,91 <sup>a</sup>	5,60 <sup>a</sup>	4,19 <sup>a</sup>	0,9965 <sup>a</sup>
	DV	±0,46	±4,25	±1,36	±0,24	±0,00
III	SY 2011	10,67	66,57	6,62	3,72	0,9937
	SY 2010	12,33	74,04	5,43	3,77	0,994
	Média	11,50 <sup>b</sup>	70,31 <sup>a</sup>	6,03 <sup>a</sup>	3,75 <sup>b</sup>	0,9934 <sup>b</sup>
	DV	±1,17	±5,28	±0,84	±0,04	±0,00
IV	TP 2012	13	72,68	4,75	3,83	0,9972
	CS 2012	13	64,52	6,11	3,86	0,9957
	SY 2012	13,01	65,88	6,45	3,83	0,9965
	CS/SY 2012	13	68,6	5,43	3,92	0,9966
	Média	13,00 <sup>a</sup>	67,92 <sup>a</sup>	5,69 <sup>a</sup>	3,86 <sup>b</sup>	0,9965 <sup>a</sup>
DV	±0,00	±3,12	±0,65	±0,04	±0,00	

TP: Tempranillo; CS: Cabernet Sauvignon; PS: Petite Syrah; RC: Ruby Cabernet; TA: Tannat; SY: Syrah; CS/SY: Cabernet Sauvignon/Syrah; DV: desvio-padrão. Médias seguidas da mesma letra não diferem pelo teste de Duncan's (p<0,05).

O nível de álcool encontra-se dentro do intervalo (10 a 13% v/v, 20 °C) referenciado pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1988). Os maiores valores, detectados nos vinhos de Tempranillo, Cabernet Sauvignon, Syrah e Cabernet Sauvignon/Syrah, safra 2012, elaborados pela vinícola (IV), ratificam GALLEGO et al.(2012) que atribuíram, aos processos de vinificação utilizados pelas vinícolas, as variações entre teores alcoólicos.



Os valores de acidez total que contribuem para a estabilização microbiana e frescor dos vinhos tintos (IVANOVA-PETROPULOS et al. 2015), variaram entre 61,81 a 86,94 meq.L<sup>-1</sup> para os vinhos PS (2007) e RC (2013), respectivamente, sem contudo ultrapassar o valor máximo (130 meq.L<sup>-1</sup>) estabelecido pela legislação (BRASIL, 1988). De acordo com Galego et al. (2012) a acidez total é característica da variedade. A acidez volátil determinada nos vinhos desta pesquisa (3,05 – 6,96 meq.L<sup>-1</sup>), apresenta conformidade com a legislação e similaridade com os teores referidos por Rizzon e Miele, (2002) e Rizzon e Miele (2004) em vinhos de Cabernet Sauvignon e Tannat da Serra Gaúcha, respectivamente.

Todos os vinhos, entretanto, apresentaram valores superiores a faixa de pH considerada ideal para vinhos tintos (3,1-3,6), o que conforme Amerine e Ough (1980) os expõe a alterações da estabilidade. Os maiores valores (>4,0) foram encontrados nos vinhos elaborados pela vinícola II, entre os quais destacam-se os de Tannat (2012) e o menor valor pelo de SY (2011) da vinícola III.

Quanto a densidade, que conforme Oliveira, Souza e Mamede (2011), encontra-se relacionada ao teor de açúcares residuais e de álcool, variou de 0,9937 a 0,9986. Comparando a densidade dos vinhos de Syrah e Cabernet Sauvignon com resultados referidos por Mota et al.(2009) em vinhos de Syrah originados de Três Corações (MG) e aos de Cabernet Sauvignon e Syrah referidos por Ivanova-Petropulos et al. (2015) em vinhos da Macedônia, constata-se a existência de similaridade entre eles.

#### *Polifenóis totais, atividade antioxidante, antocianinas e parâmetros cromáticos*

As variações entre os teores de polifenóis totais, parâmetros cromáticos e capacidade antioxidante, explicitadas na Tabela 2, podem ser parcialmente explicadas pela variabilidade analítica normalmente observadas em dados no nível que estes compostos são encontrados nos vinhos tintos. Ademais, é conhecido que estes parâmetros podem ser fortemente afetados pela cultivar, clima, estágio de amadurecimento, tempo e temperatura de maceração, temperatura de fermentação, uso de enzimas, tipo de barril utilizado e tempo de envelhecimento (ZHU et al., 2014).

Os resultados do conteúdo de polifenóis totais (1.045,43–6758,93 mg.L<sup>-1</sup> EAG), transcritos na referida tabela, ilustra bem as conhecidas e significativas diferenças encontradas para este parâmetro nos vinhos tintos, inclusive nos elaborados a partir da mesma uva e vinícola. Os teores são comparáveis aos obtidos por Silva (2013) e Lucena et

al. (2010), em vinhos da mesma Região, entretanto, superiores aos dos vinhos de outras regiões brasileiras (GRIS et al., 2011) e de diferentes países (BÜTÜKTUNCEL, PORGALI e ÇOLAK, 2014; DI MAJO et al, 2013). Dos vinhos avaliados nesta pesquisa destacam-se os de SY(IV) com a maior média de conteúdo de polifenóis totais seguidos pelos de TP (IV) e PS (II), todos da safra 2012.

Os elevados valores (65,37% a 98,50%) de inibição do DPPH\*, são similares aos achados por Zhu et al. (2014) em vinhos da China que destacaram uma causativa relação entre CFT e capacidade sequestrante do radical DPPH\*. Relação, não observada nesta pesquisa tampouco nas desenvolvidas por Di Majo et al.(2008) e SILVA (2013).

Com relação ao conteúdo total de antocianinas (62,30–329,41 mg de malvidina /L), encontra-se dentro dos limites, usualmente, reportados para vinhos tintos. As significativas variações ocorridas independem das registradas para o conteúdo de polifenóis totais, corroborando Silva (2013) em pesquisa com vinhos deste VSF. Independentemente da presença de oxigênio, há evidências da formação de pigmentos condensados entre antocianinas livres e fenólicos coloridos durante o armazenamento e envelhecimento de vinhos tintos (GOMEZ-PLAZA et al., 2002), modificando sua composição, propriedades funcionais e cor (ZAMORA, 2003). Embora CHEN et al.(1996) tenham afirmado que “os compostos antociânicos são capazes de sequestrar radicais livres pela doação de átomos de hidrogênio”, Llobodanin, Barroso e Castro (2014) não registraram associações entre eles e a atividade antioxidante, constatação que suporta nossos resultados e ratifica Granato et al., 2011 e Giovanelli (2005).

Tabela 2. Amostras de vinhos tintos agrupadas por vinícola, variedade, safra, polifenóis totais, atividade antioxidante, antocianinas e parâmetros cromáticos.

Vinícolas	Variedades/ Safra	PT	CA	ANT	IC	T	%Vm	%Am	%Az
I	TP 2012	1.918,42 <sup>e</sup>	97,63	62,30 <sup>e</sup>	10,73 <sup>b</sup>	1,02 <sup>b</sup>	42,55	43,28	14,16
	CS 2011	1.959,76 <sup>e</sup>	95,13	183,58 <sup>c</sup>	8,48 <sup>d</sup>	0,88 <sup>d</sup>	45,81	40,55	13,64
	PS 2007	4.688,93 <sup>b,c</sup>	66,72	110,59 <sup>d</sup>	7,44 <sup>e,f</sup>	0,98 <sup>b</sup>	44,02	43,51	12,46
II	TP 2012	3.435,70 <sup>c</sup>	96,98	121,09 <sup>d</sup>	8,14 <sup>d,e</sup>	1,06 <sup>a</sup>	42,77	45,43	11,8
	CS 2013	3.639,67 <sup>c</sup>	98,09	309,15 <sup>a</sup>	9,43 <sup>c</sup>	0,84 <sup>f,g,h</sup>	46,06	38,68	15,26
	PS 2012	5.354,00 <sup>b</sup>	79,06	206,62 <sup>b,c</sup>	6,93 <sup>f</sup>	0,87 <sup>d,e,f</sup>	46,22	40,06	13,72
	RC 2012	3.652,97 <sup>d</sup>	98,27	229,90 <sup>b</sup>	9,50 <sup>c</sup>	0,87 <sup>d,e</sup>	46,18	40,36	13,46
	RC 2013	3.353,53 <sup>c</sup>	95,75	302,39 <sup>a</sup>	9,28 <sup>c</sup>	0,83 <sup>g,i</sup>	45,74	37,79	16,47
	TA 2012	2.048,13 <sup>d,e</sup>	98,11	217,84 <sup>b,c</sup>	16,88 <sup>a</sup>	0,76 <sup>l</sup>	49,72	37,74	12,53
III	SY 2011	4.780,50 <sup>b,c</sup>	94,9	225,09 <sup>b</sup>	7,15 <sup>f</sup>	0,77 <sup>k,l</sup>	50,04	38,39	11,57
	SY 2010	1.771,22 <sup>e</sup>	96,06	98,54 <sup>d,e</sup>	9,61 <sup>c</sup>	0,91 <sup>c</sup>	46,39	42,42	11,19
IV	TP 2012	6.716,11 <sup>a</sup>	98,5	298,63 <sup>a</sup>	10,79 <sup>b</sup>	0,81 <sup>i,j</sup>	48,53	39,23	12,23
	CS 2012	1.045,43 <sup>e</sup>	97,27	290,21 <sup>a</sup>	7,53 <sup>e,f</sup>	0,82 <sup>h,i</sup>	48,52	39,66	11,82
	SY 2012	6.758,93 <sup>a</sup>	97	329,41 <sup>a</sup>	10,45 <sup>b</sup>	0,79 <sup>i,k</sup>	49,07	38,75	12,18
	CS/SY 2012	4.539,20 <sup>b,c</sup>	65,37	297,39 <sup>a</sup>	6,85 <sup>f</sup>	0,85 <sup>e,f,g</sup>	47,48	40,54	11,98
	Média	3.704,17	91,59	218,85	9,1	0,87	46,61	40,43	12,96
	DV	±1.848,1	±11,22	±87,34	±2,44	±0,09	±2,32	±2,28	±1,48

PT: polifenóis totais, em mg.L<sup>-1</sup>equivalente de ácido gálico; ANT: antocianinas, em mg.L<sup>-1</sup> de malvidina; CA: atividade antioxidante, em percentual de inibição do DPPH\*; IC: intensidade de cor; T: tonalidade; %Vm: percentual de vermelho; % Am: percentual de amarelo; %Az: percentual de azul. Médias seguidas da mesma letra não diferem pelo teste de Duncan's (p<0,05).

Estes pigmentos são diretamente responsáveis pela cor das uvas e vinhos jovens (GINJOM et al., 2010), primeiro atributo de qualidade percebido pelo consumidor. Com relação aos parâmetros cromáticos, os maiores valores de intensidade de cor foram exibidos pelos vinhos de TA (16,88) com elevada percentagem de vermelho (50,04%), característica de vinhos jovens. Enquanto, maiores valores de tonalidade (1,06) e percentagem de amarelo (45,43%) foram determinados nos vinhos de TP, ambos da mesma safra (2012) e vinícola (II). As significativas variações destes parâmetros, entre os vinhos analisados, são consistentes com os resultados encontrados na literatura (KONTKANEN et al., 2005; SILVA, 2013; IVANOVA-PETROPOLUS et al., 2015).

### *Perfil fenólico*

Para obter uma melhor caracterização da composição fenólica dos vinhos do VSF, foram efetuadas análises cromatográficas (CLAE) que resultaram na identificação e quantificação de dez compostos fenólicos individuais, presentes nestes vinhos. Dos quais destacam-se: ácido gálico, miricetina e quercetina como fatores que indicam maior relação com as variáveis avaliadas e contribuição com a capacidade antioxidante dos vinhos tintos (PORGALI e BUYUKTUNCEL, 2012).

Os flavonóis totais representam uma pequena fração dos fenólicos totais dos vinhos que nesta pesquisa alcançou cerca de 4,75 mg.L<sup>-1</sup>.

Tabela 3. Amostras de vinhos tintos agrupadas pela vinícola, variedade e perfil fenólico.

Vinícolas	Variedades	Flavonois (mg.L <sup>-1</sup> )				Estilbenos (mg.L <sup>-1</sup> )		Ácidos fenólicos (mg.L <sup>-1</sup> )			
		Caempferol	Quercetina	Miricetina	Rutina	<i>cis</i> -resveratrol	<i>trans</i> -resveratrol	Ác. cumárico	Ác. elágico	Ác. gálico	Ác. vanílico
I	TP 2012	ND	1,32	0,97	3,70	ND	ND	0,86	0,41	96,34	4,72
	CS 2011	ND	0,75	0,41	ND	ND	0,09	0,65	0,16	99,22	4,62
	PS 2007	ND	0,56	ND	ND	0,03	ND	0,75	0,37	103,54	ND
	Média	ND <sup>b</sup>	0,88 <sup>a</sup>	0,46 <sup>a</sup>	1,23 <sup>b</sup>	0,01 <sup>b</sup>	0,03 <sup>ab</sup>	0,75 <sup>a</sup>	0,31 <sup>a</sup>	99,70 <sup>b</sup>	3,11 <sup>a</sup>
	DV	±0,00	±0,40	±0,49	±2,14	±0,02	±0,05	±0,11	±0,13	±3,62	±2,70
II	TP 2012	ND	0,46	0,38	0,78	0,04	0,03	0,62	0,23	109,41	2,74
	CS 2013	ND	0,45	0,21	ND	0,04	ND	ND	0,71	106,45	4,08
	PS 2012	ND	0,71	ND	3,13	0,06	ND	0,67	0,35	100,46	3,60
	RC 2012	1,17	1,91	1,43	0,74	0,05	0,03	0,52	0,78	102,32	3,75
	RC 2013	1,13	1,47	0,60	ND	0,04	ND	0,34	ND	99,48	3,68
	TA 2012	ND	ND	ND	ND	0,03	ND	0,44	0,39	119,40	2,28
	Média	0,38 <sup>a</sup>	0,83 <sup>a</sup>	0,44 <sup>a</sup>	0,78 <sup>b</sup>	0,04 <sup>a</sup>	0,01 <sup>b</sup>	0,43 <sup>b</sup>	0,41 <sup>a</sup>	106,25 <sup>a</sup>	3,36 <sup>a</sup>
	DV	±0,66	±1,0	±0,72	±0,43	±0,01	±0,02	±0,09	±0,39	±10,77	±0,83
III	SY 2011	ND	0,67	0,50	1,08	ND	0,04	0,64	ND	60,17	4,41
	SY 2010	0,02	1,25	0,63	5,20	ND	0,04	0,70	ND	95,71	3,58
	Média	0,01 <sup>b</sup>	0,96 <sup>a</sup>	0,57 <sup>a</sup>	3,14 <sup>a</sup>	0,00 <sup>b</sup>	0,04 <sup>a</sup>	0,67 <sup>a</sup>	ND <sup>b</sup>	77,94 <sup>c</sup>	3,99 <sup>a</sup>
	DV	±0,01	±0,41	±0,09	±2,91	±0,00	±0,00	±0,04	±0,00	±25,13	±0,59
IV	TP 2012	ND	0,68	0,28	3,20	0,05	ND	1,04	ND	107,72	6,17
	CS 2012	0,19	0,79	0,44	1,49	0,03	ND	0,19	0,51	89,13	4,65
	SY 2012	0,08	0,85	0,35	3,10	ND	ND	0,95	0,52	109,10	3,49
	CS/SY 2012	0,20	0,66	0,47	6,31	0,08	ND	0,86	0,31	92,27	2,33
	Média	0,12 <sup>ab</sup>	0,75 <sup>a</sup>	0,39 <sup>a</sup>	3,53 <sup>a</sup>	0,04 <sup>a</sup>	ND <sup>c</sup>	0,76 <sup>a</sup>	0,34 <sup>a</sup>	99,56 <sup>ab</sup>	4,16 <sup>a</sup>
	DV	±0,10	±0,09	±0,09	±2,02	±0,03	±0,00	±0,39	±0,24	±10,32	±1,64

ND: não detectado; DV: desvio padrão. Médias seguidas da mesma letra não diferem pelo teste de Duncan's (p<0,05).

Diferentemente dos demais flavonóis, a quercetina, com exceção do TA, foi detectada nos demais vinhos (Tabela 3) em níveis que variaram consideravelmente (0,45–1,91 mg.L<sup>-1</sup>, CS 2013 e RC 2012, respectivamente). Estes resultados são inferiores aos obtidos por Dias, Silva e David (2013) e La Torre et al. (2006). De acordo com Cheynier et al. (2006) a estrutura da quercetina propicia o deslocamento dos elétrons através das moléculas, aumentando, a sua capacidade de sequestrar radicais livres. Segundo Granato et al. (2011) quercetina, ácido gálico e miricetina, juntamente com outros compostos fenólicos contribuem, significativamente, para a capacidade antioxidante, *in vitro*, dos vinhos tintos. No que diz respeito a rutina, os valores (0,00 – 6,31 mg.L<sup>-1</sup>) foram superiores aos relatados por Granato et al. (2011) embora inferiores aos reportados por Porgali e Buyuktuncel (2012) e Zhu et al. (2014).

Os estilbenos, constituintes naturais das uvas que tem como principal representante o resveratrol, nas formas *cis* e *trans*, tem sido objeto de estudos dada a sua comprovada atividade biológica (GRESELE et al., 2011). Os resultados obtidos nesta pesquisa, para ambas as formas, além das variações esperadas, não foram expressivos, em relação aos de Lima et al. (2011), Lucena et al. (2010), Granato et al. (2011), Gris et al. (2011) e Silva (2013) em pesquisas com vinhos brasileiros. Dos vinhos analisados, os maiores teores de *cis*-resveratrol foram registrados em CS/SY 2012 (IV) e de *trans*-resveratrol em vinhos CS 2011 (II), com valores de 0,08 e 0,09 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes resultados, sugerem uma insignificante contribuição destes estilbenos à saúde conforme explicitado por Xiang et al. (2014).

Em relação ao ácido gálico, principal ácido fenólico dos vinhos tintos, com teores entre 60,17 e 119,40 mg.L<sup>-1</sup>, os vinhos de TA (2012, II), TP (2012, II), SY (2012, IV), TP (2012) apresentaram em ordem decrescente os maiores valores, que foram superiores aos achados por Granato et al. (2011), Porgali e Büyüktuncel (2012) e Leeuw et al. (2014) e inferiores aos referidos por Kallithraka et al. (2006), Arnous et al. (2011), Seruga, Novak e Jakobek (2011) e Zhu et al. (2014). De acordo com os primeiros autores “os ácidos trihidroxibenzoicos como o ácido gálico apresentam forte atividade antioxidante, devido ao poder nucleofílico de suas três hidroxilas disponíveis, com considerável capacidade de redução”. No que concerne aos demais ácidos (Tabela 3): os maiores valores de ácido vanílico (6,17 mg.L<sup>-1</sup>) registrados para os vinhos de Tempranillo apresentam similaridade com os achados por Leeuw et al. (2014) em vinhos de Cabernet Sauvignon (6,41 mg.L<sup>-1</sup>) da Bélgica; enquanto, os vinhos de TP (2012) e RC (2012) exibiram maior conteúdo de

ácido cumárico ( $1,04 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e elágico ( $0,78 \text{ mg.L}^{-1}$ ), respectivamente. Conforme Sanches-Moreno et al. (2002) e Qu et al. (2006), o ácido gálico apresenta maior atividade sequestrante que o tânico e caféico e os ácidos *p*-cumárico e vanílico pouco contribuem para a atividade antioxidante dos vinhos tintos.

Para obter melhor entendimento das similaridades e diferenças entre os 45 vinhos tintos do VSF, objeto desta pesquisa, foi aplicada a análise hierárquica de *cluster* (AHC) utilizando polifenóis totais, antocianinas, capacidade antioxidante (% de inibição do DPPH\*), parâmetros cromáticos e perfil fenólico (Tabelas 2 e 3), para classifica-los. Conforme Figura 1, quatro clusters foram sugeridos.

Figura 1. Análise hierárquica de *cluster* (AHC) aplicada as amostras de vinhos tintos do VSF de acordo com os resultados apresentados nas tabelas 2 e 3.

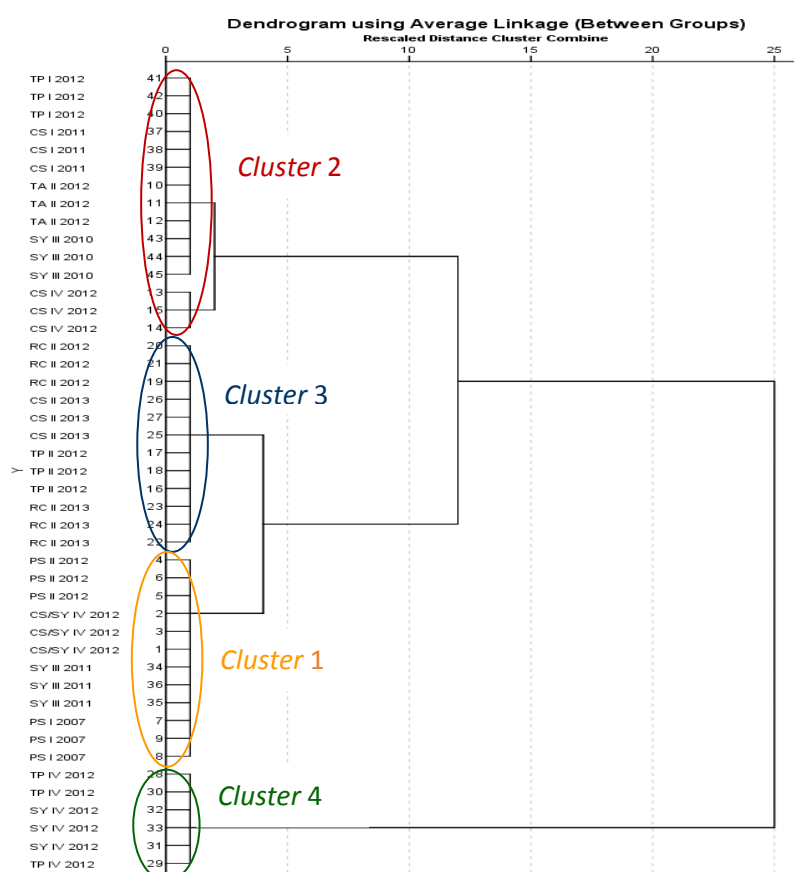


Tabela 4: Caracterização química, cromática e capacidade antioxidante das amostras incluídas nos clusters selecionados.

Variáveis	Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3	Cluster 4	p-valor ANOVA	p-valor Kruskal
Ác. gálico	89,11 <sup>b</sup>	99,96 <sup>a</sup>	104,41 <sup>a</sup>	108,41 <sup>a</sup>	0,008	0,007
Ác. vanílico	2,59 <sup>c</sup>	3,97 <sup>a,b</sup>	3,56 <sup>b,c</sup>	4,83 <sup>a</sup>	0,004	0,066
Miricetina	0,24 <sup>a</sup>	0,49 <sup>a,b</sup>	0,65 <sup>a</sup>	0,32 <sup>b</sup>	0,036	0,094
Quercetina	0,65 <sup>a</sup>	0,82 <sup>a</sup>	1,07 <sup>a</sup>	0,76 <sup>a</sup>	0,165	0,407
Caempferol	0,05 <sup>b</sup>	0,04 <sup>b</sup>	0,57 <sup>a</sup>	0,04 <sup>b</sup>	0,000	0,678
<i>Trans</i> -resveratrol	0,01 <sup>a,b</sup>	0,03 <sup>a</sup>	0,02 <sup>a,b</sup>	0,00 <sup>b</sup>	0,169	0,070
Rutina	2,63	2,08	0,38	3,15	0,009	0,011
Ác. elágico	0,26 <sup>a</sup>	0,29 <sup>a</sup>	0,43 <sup>a</sup>	0,26 <sup>a</sup>	0,316	0,532
Ác. <i>p</i> -cumárico	0,73 <sup>b</sup>	0,57 <sup>b</sup>	0,37 <sup>c</sup>	0,99 <sup>a</sup>	0,000	0,000
<i>Cis</i> -resveratrol	0,04 <sup>a</sup>	0,01 <sup>b</sup>	0,04 <sup>a</sup>	0,03 <sup>a,b</sup>	0,003	0,002
CA	76,52 <sup>b</sup>	96,85 <sup>a</sup>	97,07 <sup>a</sup>	83,12 <sup>b</sup>	0,001	0,000
ANT	210,13 <sup>b</sup>	178,03 <sup>b</sup>	240,63 <sup>b</sup>	314,02 <sup>a</sup>	0,003	0,002
PT	4.839,91 <sup>b</sup>	1.748,57 <sup>d</sup>	3.495,47 <sup>c</sup>	6.737,52 <sup>a</sup>	0,000	0,000
Intensidade de cor	7,10 <sup>b</sup>	10,65 <sup>a</sup>	9,09 <sup>a</sup>	10,68 <sup>a</sup>	0,000	0,000
Tonalidade	0,87 <sup>a,b</sup>	0,88 <sup>a,b</sup>	0,90 <sup>a</sup>	0,80 <sup>b</sup>	0,138	0,045
%vermelho	46,94 <sup>a,b</sup>	46,60 <sup>b</sup>	45,19 <sup>b</sup>	48,80 <sup>a</sup>	0,010	0,003
%amarelo	40,62 <sup>a</sup>	40,74 <sup>a</sup>	40,57 <sup>a</sup>	39,00 <sup>a</sup>	0,416	0,395
%azul	12,43 <sup>b</sup>	12,66 <sup>b</sup>	14,23 <sup>a</sup>	12,21 <sup>b</sup>	0,002	0,081
<b>Variedade por cluster</b>						
CS I 2011	0	3	0	0		
CS II 2013	0	0	3	0		
CS IV 2012	0	3	0	0		
CS/SY IV 2012	3	0	0	0		
PS I 2007	3	0	0	0		
PS II 2012	3	0	0	0		
RC II 2012	0	0	3	0		
RC II 2013	0	0	3	0		
SY III 2010	0	3	0	0		
SY III 2011	3	0	0	0		
SY IV 2012	0	0	0	3		
TA II 2012	0	3	0	0		
TP I 2012	0	3	0	0		
TP II 2012	0	0	3	0		
TP IV 2012	0	0	0	3		
<b>Vinícolas por cluster</b>						
I	3	6	0	0		
II	3	3	12	0		
III	3	3	0	0		
IV	3	3	0	6		

Compostos fenólicos expressos em mg.L<sup>-1</sup>; PT: polifenóis totais, em mg.L<sup>-1</sup> EAG; ANT: antocianinas, em mg.L<sup>-1</sup> de malvidina; CA: capacidade antioxidante em percentual de inibição do DPPH\*. TP: Tempranillo; CS: Cabernet Sauvignon; PS: Petite Syrah; RC: Ruby Cabernet; TA: Tannat; SY: Syrah; CS/SY: Cabernet Sauvignon/Syrah. Médias seguidas da mesma letra não diferem pelo teste de Duncan's (p<0,05).



A Tabela 4 apresenta as diferenças de cada cluster em termos das variáveis avaliadas nesta pesquisa. Os vinhos do *cluster 3*, apresentaram melhor combinação de flavonóis (miricetina, quercetina, e caempferol), tonalidade, percentual de azul, ácido gálico e capacidade antioxidante. Este cluster encontra-se constituído por vinhos de CS 2013, RC 2012 e 2013 e TP 2012, todos produzidos pela vinícola II. Embora apresente similaridade com o anterior quanto a capacidade antioxidante e teor de ácido gálico, o *cluster 2* é constituído pelo maior número de amostras das quais 40% elaboradas pela vinícola I. Os vinhos de Syrah e Tempranillo, ambos da safra 2012, integraram o *cluster 4* e, a exemplo do *cluster 3*, foram produzidos por uma única vinícola (IV). Estes vinhos se caracterizaram pela melhor associação entre ácido gálico, antocianinas, percentagem de vermelho e fenólicos totais. Finalizando, o *cluster 1*, constituído pelos vinhos PS I 2007, PS II 2012, SY III 2011 e CS/SY IV 2012, originados das quatro vinícolas, apresentou a menor associação entre os parâmetros mencionados. Ademais, evidencia-se que o conteúdo total de fenólicos e antocianinas nem sempre são significativamente correlacionadas com a capacidade antioxidante, conforme *clusters 4* e *2*.

Estes resultados ratificam a importância do ácido gálico, miricetina e quercetina como compostos responsáveis pelas diferenças na capacidade antioxidante entre os *clusters*, corroborando os achados de Granato et al. (2011), Alén-Ruiz et al. (2009) e Di Majo et al. (2008). Embora esses três compostos tenham apresentado a maior contribuição para a atividade antioxidante, sua concentração impossibilita a predição da capacidade antioxidante dos vinhos tintos do VSF.

## Conclusão

Os vinhos do Vale do São Francisco, avaliados nesta pesquisa apresentaram elevada capacidade antioxidante *in vitro*. O emprego de técnicas estatísticas multivariadas, baseada em marcadores químicos, cromáticos e funcionais possibilitaram a classificação dos vinhos. Os vinhos do *cluster 3*, apresentaram a melhor combinação de ácido gálico miricetina, quercetina, caempferol, tonalidade, percentual de azul, capacidade antioxidante. Os vinhos deste *cluster* foram RC, CS e TP, juntamente com os do *cluster 4* (SY e TP), provenientes das vinícolas II e IV, respectivamente, sugerem forte associação com as práticas tecnológicas de vinificação empregadas.

## Agradecimentos

CNPq e vinícolas do Vale do São Francisco, que forneceram: reagentes e garrafas de vinho, respectivamente.

#### Bibliografia Consultada

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

AMERINE, M. A.; OUGH, U. G. C. **Methods for analyses of musts and wines**. New York: John Wiley & Sons, 198. 341 p.

ARNOUS, A.; MAKRIS, D. P.; KEFALAS, P. Correlation of pigment and flavanol content wine antioxidant properties in selected aged regional wines from Greece. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.15, p. 655-665, 2011.

BAIANO, A.; TERRACONE, C.; GAMBACORTA, G. LA NOTTE, E. Phenolic content and antioxidant activity of primitivo wine: comparison among winemaking Technologies. **Journal of Food Science**, v.74, p. 258-267, 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Lei N° 7.678, de 08 de novembro de 1988. **Produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho**. Disponível em <[www.agricultura.gov.br](http://www.agricultura.gov.br)>. Acesso em: 17.10.2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº229 de 25 de outubro de 1988. **Aprovar as normas referentes a “complementação dos padrões de identidade e qualidade do vinho”**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso: 16.10.2014.

BÜTÜKTUNCEL, E.; PORGALI, E.; ÇOLAK, C. Comparison of Total Phenolic Content and Total Antioxidant Activity in Local Red Wines Determined by Spectrophotometric Methods. **Food and Nutrition Sciences**, v. 5, p.1660-1667, 2014.

CAILLÉ, S.; SAMSON, A.; WIRTH, J.; DIÉVAL, J.-B. ; VIDAL, S.; CHEYNIER, V. Sensory characteristics changes of red Grenache wines submitted to different oxygen exposures pre and post bottling. **Analytica Chimica Acta**, v. 15, 0. 35-42, 2010.

CASTILLO-SÁNCHEZ, J. J.; MEJUTO, J. C.; GARRIDO, J.; GARCÍA-FALCÓN, S. Influence of wine-making protocol and fining agents on the evolution of the anthocyanins content, colour and general organoleptic quality of Vinhão wines. **Food Chemistry**, n. 97, p. 130-136, 2006.

CHEN, Z. Y.; CHAN, P. T.; HO, K. Y.; FUNG, K. P.; WANG, J. Antioxidant activity of natural flavonoids is governed by number and location of their aromatic hydroxyl groups. **Chemistry and Physics of Lipids**, v.79, p. 157-163, 1996.

CHEYNIER, V.; DUEÑAS-PATON, M.; SALAS, E.; MAURY, C.; SOUQUET, J. M.; SARNI-MANCHADO, P.; FULCRAND, H. Structure and properties of wine pigments and tannins. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 57, p. 298-305, 2006.

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

DI MAJO, D.; LA GUARDIA, M.; GIAMMANCO, S.; LA NEVE, L.; GIAMMANCO, M. The Antioxidant Capacity of Red Wine in Relationship with Its Polyphenolic Constituents. **Food Chemistry**, v.111, p.45-49, 2008.

DIAS, F. S.; SILVA, M. F.; DAVID, J. M. Determination of quercetina, gallic acid, resveratrol, catechin, and malvidin in Brazilian wines elaborated in Vale do São Francisco using liquid-liquid extraction assisted by ultrasound and CG-MS. **Food Analytical Methods**, v. 6, p. 963-968, 2013.

GALLEGO, M. A. G.; GARCIA-CARPINTEIRO, E. G.; SANCHEZ-PALOMO, E.; VIÑAS, M. A. G.; HERMOSIN-GUTIÉRREZ, I. Oenological potencial, phenolic composition, chromatic characteristics and antioxidant activity of red single-cultivar wines from Castilla-La Mancha. **Food Research Internacional**, v.48, p. 7-15, 2012.

GINJOM, I.; D'ARCY, B.; CAFFIN, N.; GIDLEY, M. Phenolic contents and antioxidant activities of major Australian red wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58. p.133-142, 2010.

GIOVANELLI, G. Evaluation of the antioxidant activity of red wines in relationship to their phenolic content. **Journal of Food Science**, v.17, p.381-393, 2005.

GLORIES, Y. La couleur des vins rouges. 2<sup>a</sup> parte. **Connaissance de la vigne et du vin**, n.18, p. 253-271, 1984.

GRANATO, D.; KATAYAMA, F. C. U.; DE CASTRO, I. A. Phenolic composition of South American red wines classified according to their antioxidant activity, retail price and sensory quality. **Food Chemistry**, v.129, p.366-373, 2011.

GRESELE, P.; CERLETTI, C. ; GUGLIELMINIA, G.; PIGNATELLIC, P.; GAETANOB, G.; VIOLIC, F. Effects of resveratrol and other wine polyphenols on vascular function: na update. **Journal Nutrition and Biochemistry**, v. 22, p. 201-211, 2011.

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

HASHIZUME, T. Tecnologia do vinho. In: BORZANI, W.; AQUARONE, E.; LIMA, U. A. **Biotecnologia industrial na produção de Alimentos**. São Paulo: E. Blucher, v.4, p. 21-48, 2001.

- IVANOVA-PETROPOULOS, V.; RICCI, A.; NEDELKOVSKI, D.; DIMOVSKA, V.; PARPINELLO, G. P.; VERSARI, A. Targeted analysis of bioactive phenolic compounds and antioxidant activity of Macedonian red wines. **Food Chemistry**, v.171, p.412-420, 2015.
- KALLITHRAKA, S.; SALACHA, M. I.; TZOUROU, I. Changes in phenolic composition and antioxidant activity of white wine during bottle storage: accelerated browning tested versus bottle storage. **Food Chemistry**, v.113, p. 500-505, 2009.
- KONTKANEN, D.; REYNOLDS, A. G.; CLIFF, M. A.; KING, M. Canadian terroir: sensory characterization of Bordeaux-style red wine varieties in the Niagara Peninsula. **Food Research International**, v.38, p. 417-425, 2005.
- 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.
- LIMA, L. L. A.; PEREIRA, G. E.; GUERRA, N. B. Physicochemical characterization of tropical wines produced in the Northeast of Brazil. **Acta Horticulture**, v. 910, p. 131-134, 2011.
- LLOBODANIN, L. G.; BARROSO, L. P.; CASTRO, I. A. Prediction of the functionality of Young South American red wines based on chemical parameters. **Australia Journal of Grape and Wine Research**, v. 20, p. 15-24, 2014.
- LUCENA, A. P. S.; NASCIMENTO, R. J. B.; MACIEL, J. A. C.; TAVARES J. X.; BARBOSA, J. M.; OLIVEIRA, E. J. Antioxidant Activity and Phenolics Content of Selected Brazilian Wines. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, p. 30-36, 2010.
- MIRA, N. V. M.; BARROS, R. M. C.; SCHIOCCHET, M. A.; NOLDIN, J. A.; LANFER-MARQUEZ, U. M. Extração, análise e distribuição dos ácidos fenólicos em genótipos pigmentados e não pigmentados de arroz (*Oryza sativa* L.). **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, v. 4, n. 28, p. 994-1002, 2008.
- MONAGAS, M.; MARTÍN-ÁLVAREZ, P. J.; GOMÉZ-CORDOVÉS, C.; BARTOLOMÉ, B. Time course of the colour of young red wines from *Vitis vinifera* L. during ageing in bottle. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, p. 892-899, 2006.
- MOTA, R. V.; AMORIM, D. A.; FÁVERO, A. C.; GLORIA, M. B. A.; REGINA, M. A. Caracterização físico-química e amins bioativas em vinhos cv. Syrah I – Efeito do ciclo de produção. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, v.29, p. 380-385, 2009.
- NIXDORF, S. L.; HERMOSIN-GUTIERREZ, 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.
- OIV. **International Organization of vine and wine**. Compendium of International Methods of Analysis of wine and Musts 1, 2014.

O.I.V, Recueil des methodes internationales d'analyse des vins et des moûts. Office International de la vigne et Du vin, Paris.1990.

OLIVEIRA, L. C.; SOUZA, S. A.; MAMEDE, M. E. O. Avaliação das características físico-químicas e colorimétricas de vinhos finos de duas principais regiões vinícolas do Brasil. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v.70, p.158-167, 2011.

PARRA, V.; ARRIETA, A. A.; FERNANDEZ-ESCUADERO, J. A.; INIGUEZ, M.; SAJA, J. A.; RODRIGUEZ-MENDEZ, M. L. Monitoring of the ageing of red wines in oak barrels by means of a hybrid electronic tongue. **Analytical Chemistry Acta**, v.563, p. 229-237, 2006.

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

QU, J. G.; ZHANG, W.; HU, Q. L.; JIN, M. F. Impact of subculture cycles and inoculum sizes on suspension cultures of *Vitis vinifera*. **Chinese Journal of Biotechnology**, v.22, p. 984-989, 2006.

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

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Avaliação da cv. Tannat para elaboração de vinho tinto. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, p. 223-229, 2004.

ROCHA, H. A. **Polifenóis de interesse biológico em vinhos tintos finos produzidos no Vale do São Francisco**. 2004. 81p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Centro de Ciências da Saúde, Departamento de Nutrição, Universidade Federal de Pernambuco/Recife.

SALAHA, M. I.; KALLITHRAKA, S.; MARMARAS, L.; KOUSSISSI, E.; TZOUROU, I. A natural alternative to sulphur dioxide for red wine production: Influence on colour, antioxidant activity and anthocyanin content. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.21, p. 660-666, 2008.

SÁNCHEZ-MORENO, C. Review: Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems. **Food Science and Technology International**, v. 8, p. 121-137, 2002.

SILVA, S. C. P. **Composição fenólica e sua relação com a atividade antioxidante de vinhos tintos tropicais Brasileiros**, 2013, 56 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Programa de pós-graduação em Nutrição – Universidade Federal de Pernambuco/Recife.

TONIETTO, J. ; TEIXEIRA, A. H. C. **Zonage climatique des périodes viticoles de production dans l'année em zonage tropicale: application de la méthodologie du Système CCM Géoviticole**. In: JOINT INTERNATIONAL CONFERENCE ON VITICULTURAL ZONING, Cape Town, 2004. p.193-201.

XIANG, L.; XIAO, L.; WANG, Y.; LI, H.; HUANG, Z.; HE, X. Health benefits of wine: Don't expect resveratrol too much. **Food Chemistry**, v.156, p. 258-263, 2014.

ZAMORA, F. elaboración y crianza del vino tinto: aspectos científicos y prácticos. Ediciones mundi-prensa, p. 225, 2003.

ZHU, F.; DU, B.; SHI, P.; LI, F. Phenolic profile and antioxidant capacity of ten dry red wines from two major wine-producing Regions in China. **Advance Journal of Food Science and Technology**, v. 6, p. 344-349,2014.

## 7. CONSIDERAÇÕES GERAIS

As variações observadas no conteúdo dos parâmetros avaliados, reafirmam a complexidade dos vinhos e dos fatores (cultivar, safra e vinícola) envolvidos na sua evolução, não obstante os avanços da química analítica. Entretanto, persiste a falta de consenso quanto a contribuição específica das classes de polifenóis e seus polímeros sobre a CA. Apesar da elevada CA (*in vitro*) na maioria dos vinhos analisados (80%) e elevado CFT, as correlações entre ambos foram fracas e não significativas. Convém ressaltar que a aplicação de técnicas estatísticas multivariadas possibilitaram um resultado inédito para os vinhos do Vale do São Francisco.

**8. ANEXO – Carta de aceite da apresentação do artigo I no GIESCO 2015**





Chers Collègues,

Le comité scientifique du Giesco2015 est heureux de vous informer qu'après une sélection très serrée (plus de 230 résumés examinés), votre résumé a été sélectionné pour un **Poster**. Pour aider à l'organisation du congrès, notamment la préparation du livret rassemblant toutes les communications, nous vous demandons de :

- 1) Confirmer votre soumission,
- 2) Préparer le texte intégral selon les recommandations en français (<https://colloque.inra.fr/giesco-2015/Soumission>) ou en anglais ([https://colloque.inra.fr/giesco-2015\\_eng/Submission](https://colloque.inra.fr/giesco-2015_eng/Submission))
- 3) Envoyer le manuscrit **avant le 15 février 2015** au secrétariat du congrès à : [giesco2015@supagro.inra.fr](mailto:giesco2015@supagro.inra.fr) (merci d'utiliser exclusivement cette adresse)

Vous pouvez contacter le secrétariat du congrès pour toute question,

Au nom du comité scientifique et du comité d'organisation, nous vous remercions de votre collaboration.

Cordialement,

Le Secrétariat du GIESCO2015 "

## **9. APÊNDICE** – Artigo enviado para o GIESCO 2015

**ANTIOXIDANT ACTIVITY OF BRAZILIAN TROPICAL RED WINES IN RELATIONSHIP ITS PHENOLIC CONTENT**  
**ATIVIDADE ANTIOXYDANTE DE TROPICALES BRÉSILIENNES VINS ROUGES EN RELATION SON CONTENU PHÉNOLIQUE**

**Samara MORAIS<sup>1\*</sup>; Luciana LIMA<sup>2</sup>; Enayde MELO<sup>2</sup>; Samara ALVACHIAN<sup>3</sup>; Nonete GUERRA<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Post graduate Student of Rural Federal University of Pernambuco. Dois Irmão, s/nº, Recife-PE- Brazil.*

<sup>2</sup> *Professor of Rural Federal University of Pernambuco. Dois Irmão, s/nº, Recife-PE- Brazil*

<sup>3</sup> *Professor of Federal University of Pernambuco. Cidade Universitária, Recife-PE- Brazil*

**\*Corresponding author: Moraes, 55 81 96609372, e-mail: samara\_mmacedo@hotmail.com**

### Abstract

Purpose of this study was analyze the antioxidant capacity of several samples of commercial wines produced in the São Francisco Valley - Northeast of Brazil, evaluate their dependence on vintage, winery and grape variety and investigate their correlation with the total phenolic content. Wines from grapes cultivars: Cabernet Sauvignon, Petite Syrah, Ruby Cabernet, Syrah, Tannat, Tempranillo were evaluated, in triplicate, for total phenolic content by the Folin Ciocalteu's reagent using gallic acid as standard and for antioxidant activity, by the 2,2 -diphenyl - 1-picrylhydrazyl radical scavenging assay. Independently of vintages, varieties and wineries the majority of the wines (80%) showed elevate (> 94.90%) scavenging capacity values and significant variability in their levels of total phenolic compounds. The total phenolic content ranged from 1045.43±0.1 to 6758.93±1.10 mg.L<sup>-1</sup>gallic acid equivalents for Cabernet Sauvignon and Syrah wines, respectively. The highest correlation between total phenolic content and antioxidant capacity (r=0.94 with p=0.22) among the monovarietal's wines, was shown by the Tannat and between the wineries, by the codified as I (r=0.90 with p= 0.00). Although this study demonstrated that the São Francisco's wines had a potent scavenging capacity, the correlations between the total phenolic content and antioxidant activity was weak. These results indicate that the wine-making process, the type and presumably the polymerization grade of phenolic compounds had influence on the antioxidant capacity .

**Keyword: antioxidant capacity, red wines, polyphenol content, DPPH\* assay.**

### Résumé

La proposition de cette étude est d'analyser la capacité antioxydante de plusieurs échantillons de vins commerciaux produits dans la vallée de São Francisco - Nordeste du Brésil, évalué leur dépendance à l'égard vintage, cave et cépage et d'enquêter sur leur corrélation avec le contenu phénolique. Vins de raisins cvs. Cabernet Sauvignon, Petite Syrah, Cabernet Ruby, Syrah, Tannat, Tempranillo ont été évalués, en trois exemplaires, pour le contenu phénolique total par le réactif de Folin Ciocalteu utilisant de l'acide gallique comme une norme et pour l'activité antioxydante, par le 2,2 diphenyl - 1- picrylhydrazyl dosage de piégeage des radicaux. Indépendamment des récoltes, des variétés et des vinicoles, la majorité des vins (80%) ont montré élever (> 94,90%) valeurs de capacité antioxydante et significative variabilité de leurs niveaux de composés phénoliques totaux. Le contenu phénolique totale variait de 1045,43 ± 0,1 à 6758,93 équivalents d'acide ± 1,10 mg.L<sup>-1</sup>gallic pour les vins de Cabernet Sauvignon et Syrah, respectivement. La plus forte corrélation entre la teneur en composés phénoliques totaux et la capacité antioxydante (r =0,94 avec p =0,22) chez les vins de la monovariétales, a été montré par le Tannat et entre les vignobles, par le codifiée comme I (r =-0,90 avec p = 0,00). Bien que cette étude a démontré que les vins de la São Francisco avaient une capacité antioxydante puissant, les corrélations entre la teneur en composés phénoliques totaux et l'activité antioxydante est faible. Ces résultats indique que le processus de vinification, le type et probablement le grade de polymérisation des composés phénoliques ont une influence sur la capacité antioxydant.

**Mots-clés: capacité antioxydante, vins rouges, la teneur en polyphénols, DPPH \* dosage.**

### 1. Introduction

The promulgation of the “French paradox” by De Lorgeril *et al* (1996) impelling the scientific community to evaluate the benefits effects of red wine consumption on health (Guilford and Pezzuto, 2011). These effects were attributed to chemical structure of their phenolic compounds, enables to act as antioxidants, scavenging and neutralizing free radicals (Leeuw *et al.* 2014). However, contrasting and confused data exist in the literature about correlation between the antioxidant capacity (AC) and total polyphenolic content (TPC) of red wines. Petropoulos, *et al.* (2015); Bütiktuncel, Porgali and Çolak (2014); Zhu *et al.* (2014), Atanackovic *et al.* (2012); Porgali and Bütiktuncel (2012); Seruga, Novak and Jakobek (2011) and Cimino *et al.* (2007) have be found elevate and positive correlations between TPC e AC in wines from Macedônia, Turkish, China, Serbia, Turkish, Croatia e Italy, respectively. In contrast, work of Baroni *et al.* (2012) and Silva (2013) noticed negative correlation in wines from Argentina and Brazil, respectively. Besides results similar to above-mentioned correlation, Di. Majo, *et al.* (2008) found high AC in Sicilian red wines with small TPC. Differences among varieties, vintages, geographical region, edafoclimatic conditions during the grape maturation, wine-making process and ageing influence on wines' TPC, as was as on their AC expression (Rockenbach *et al.*, 2008 and Ruberto *et al.*, 2007). In addition, there are a considerable number of analytical methods (*in vitro*) for assessing the red wines' AC,

that differ from each other in terms of substrates, probes, reaction conditions, and forms of expression of results (Huang *et al.*, 2005). The “Internacional Organization of Vine and Wine – OIV, 2011), recommend the 2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl radical scavenging (DPPH\*) assay, a sensible colorimetric method to evaluate the red wines’ AC. Although the industry promotes moderate consumption of wine due their beneficial health effects, the available scientific literature (Granato *et al.*, 2011; Lucena *et al.*, 2010; Silva, 2013) on the relationship between total phenolic and antioxidant potential of red wines produced in the São Francisco Valley is still incipient and controversial. Thus, the aim of this study was evaluate the correlation between AC and TPC in different tropical red wines made in SFV, to better understand the influence of varieties, vintage, wineries (wine-making process) on these functional properties.

## **2. Materials and Methods**

Triplicate of fifteen commercial red wines from different grapes varieties and vintages grown in vineyards of SFV, located at Northeast of Brazil, were analyzed. The samples, available by four wineries (codified as I, II, III and IV), were derived from pure grape varieties: Cabernet Sauvignon (CS n=9) , Petite Syrah(PS n=6), Ruby Cabernet (RC n=6) , Syrah (SY n=9), Tannat (TA n=3), Tempranillo (TP n=9) and one blend Cabernet Sauvignon/Syrah (CS/SYn=3). Aliquots of 50 mL were transferred to tubes falcons and immediately, immersed in liquid nitrogen and stored at -80°C until the analysis. The TPC were determined in spectrophotometer UV / Vis (Varian) at 725nm, after dilution to 0.1 %, and reaction with Folin -Ciocalteu phenol reagent stabilized with sodium carbonate. TPC was calculated from a calibration curve using acid Gallic as standard (0,40 – 8,1 mg / L) and the data, expressed as mg of gallic acid equivalents per liter (GAE )L<sup>-1</sup> (Giovanelli ; Burattti, 2009) DPPH \* scavenging capacity of samples was also evaluated, according to the method described by Nixdorf & Hermosin-Gutierrez (2010). The procedure consisted of adding 100 µl of wine, diluted in methanol, to 2.9 mL of methanolic DPPH\* radical solution (6 x10<sup>-5</sup> mol/L<sup>-1</sup>), the percentage reduction in absorbance was measured in the UV-Vis spectrophotometer 517 nm. And calculated as the following formula:

$$\% \text{ Inhibition} = (A_{\text{DPPH}} - A_{\text{wine}}) / A_{\text{DPPH}} \times 100$$

### Statistical analysis

Data were presented as mean value ± standard error. The direction and the magnitude of the correlation between the variables were calculated using Pearson’s correlation. The criterion for statistical significance was  $p \leq 0.05$ . SPSS version 19.0 were used for all statistical procedures.

## **3. Results and Discussion**

The results for TPC and AC of the tropical red wines were presented in Table 1. As expected, the average of TPC for all wines analyzed, ranged from 1,045.43± 0.10 to 6,758.93±1.10 mg GAE.L<sup>-1</sup> CS and SY, both from the same winery (IV) and vintage (2012) exhibited the lowest and greatest values, respectively. Considering only the varieties (table 2), PSY exhibited the greatest average (5,021.47±1,031.01mgGAE.L<sup>-1</sup>) and between wineries (table 3), the IV, presented the highest TPC (4,764.92 ± 2,605.71 mg GAE.L<sup>-1</sup>). These results are in accordance to those referred by Lucena *et al.* (2010) – 3,200 mgGAE.L<sup>-1</sup> to Cabernet Sauvignon and 5,900 mgGAE.L<sup>-1</sup> Syrah, but as opposed to this of Silva (2013), - 1,939,56 mg GAE.L<sup>-1</sup> for Syrah and 5,029,84 mg GAE.L<sup>-1</sup> for CS’ wines - from the same region. Our results highlight the TPC of the tropical Brazilian wines, in relation to recently published values for wines, from several countries of the world, by Bütüktuncel, Porgali and Çolak (2014). This large difference probably are likely derivative from grapes varieties, vineyard location, climate, soil type, different processing techniques and ageing.

Independently, of varieties, vintage and wineries, 80 per cent of the wines present a elevate (>94, 90%) scavenging capacity values (Table 1). Although the literature reported a causative relationship between the AC and TPC, plotting TPC against AC for all wines, the corresponding correlation coefficients obtained ( $r = -0.27$  with  $p = 0.08$ ), indicating a relatively weak and decrease relation (Table 2). In fact wines as PSY, 2012 and 2007 and CS/SY-IV, 2012 - with the highest TP contents, has the lowest antioxidant power and others with lower TPC values (CS-IV, CS-I and SY-III vintages 2012, 2011 and 2010, respectively) present high DPPH radical scavenging activity. Accord Di Majo *et al.* (2008), that found similar results, this variability could be due to: different response of polyphenolic classes, based on the number and position of OH e OCH<sub>3</sub> groups on the ring; degree of polymerization and ratio between polymeric and monomeric forms as was as radicalic molecules contained in wine and possible synergy or antagonism among polyphenolic classes.

As reported in Table 2, the highest correlation TPC:AC ( $r = 0.94$  with  $p = 0.22$ ) between the monovarietal’s wines, was shown by the Tannat and between the wineries, by the I. Except the winerie IV, the others I, II and III presented strong and significant correlations ( $r = -0.90, -0.72$  and  $-0.85$  with  $p < 0.001, p < 0.001, p = 0.03$ , respectively) between the TPC and AC. These results, also ratified Di Majo *et al.* (2008), when stated that “the antioxidant properties of red wines appear to be unequally influenced by vintages, wineries (wine-making procedures) and cultivars”. The significant differences in antioxidant capacity between wineries is probably due different winemaking procedures utilized. Besides the correlations should be further studies in the context of the complex synergistic and antagonist actions of the individuals bioactive compounds involved (Ruiz-Rodriguez *et al.*, 2013).

## **4. Conclusion**

Regardless the not significant influence between different varieties, vintages, wineries (wine-making process), the SFV’ wines presented high total polyphenols content and potent scavenging capacity. However, weak correlations were found, between PTC and AC except for Tannat’ wines. Among wineries, the significant correlations obtained in three of the evaluated, indicate the influence of different technological processes on the antioxidant activity. This results suggest that

the type and presumably the polymerization grade of phenolic compounds influenced in the overall wines' antioxidant status and that the SFV' wines are promising sources of natural antioxidant with benefits effects on health.

## **5. Acknowledgments**

CNPq and SFV' wineries, which provided drugs, column chromatography and the bottle wines.

### **Literatute Consult**

**ATANACKOVIC' M., PETROVIC' A., JOVIC' S., BUKARICA L. G., BURSAC' M., CVEJIC', J.,** 2012. Influence of winemaking techniques on the resveratrol content, total phenolic content and antioxidant potential of red wines. *Food Chemistry*, 131 513–518.

**BARONI M. V., DI PAOLA N. D., GARCÍA-FERREIRA C.; OTAIZA S.,** 2012. How good antioxidant is the red wine? Comparasion of some *in vitro* and *in vivo* methods to assess the capacity of Argentinean red wines. *Food Science and Technology*, 47 1-7.

**BÜTÜKTUNCEL E., PORGALI E., ÇOLAK C.,** 2014. Comparison of Total Phenolic Content and Total Antioxidant Activity in Local Red Wines Determined by Spectrophotometric Methods *Food and Nutrition Sciences*, 5 1660-1667.

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

**DE LORGERIL M., SALEN P., MARTIN J. L., MEMELLE N., MONJAUD I., TOUBOUL P., DELAYE J,** 1996. Effect of a Mediterranean diet on the rate of cardiovascular complications in patients with coronary artery disease. Insights into the protective effect of certain nutrients. *Journal of the American College of Cardiology*, 28 1103-1108.

**DI MAJO D., LA GUARDIA M., GIAMMANCO S., LA NEVE L., GIAMMANCO M. ,**2008. The Antioxidant Capacity of Red Wine in Relationship with Its Polyphenolic Constituents. *Food Chemistry*, 111 45-49.

**GIOVANELLI G., BURATTI S.,** 2009. Comparison of polyphenolic composition and antioxidant activity of wild Italian blueberries and some cultivated varieties. *Food Chemistry*, 112 903-908.

**GRANATO D., KATAYAMA F. C. U., DE CASTRO I. A.,** 2011. Phenolic composition of South American red wines classified according to their antioxidant activity, retail price and sensory quality. *Food Chemistry*, 129 366–373.

**GUILFORD J. M., PEZZUTO J. M.,** 2011. Wine and health: a review. *American Journal of Enology and Viticulture*, 62 471–486.

**HUANG D., OU B., PRIOR R. L.,** 2005. The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 1841-1856.

**IVANOVA-PETROPOLOUS V., RICCI A., NEDELKOVSKI D., DIMOVSKA V., PARPINELLO G. P., VERSARI A.,** 2015. Targeted analysis of bioactive phenolic compounds and antioxidant activity of Macedonian red wines. *Food Chemistry*, 171 412-420.

**LEEuw V., KEVERS C., PINCEMAIL J., DEFRAIGNE J. O., DOMMES J.,** 2014. Antioxidant capacity and phenolic composition of red wines from various grape varieties: Specificity of Pinot Noir. *Journal of Food Composition and Analysis* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2014.07.001>.

**LUCENA A.P.S., NASCIMENTO R.J.B., MACIEL J.A.C., TAVARES J.X., BARBOSA J.M., OLIVEIRA E.J.,** 2010. Antioxidant Activity and Phenolics Content of Selected Brazilian Wines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23 30-36.

**NIXDORF S. L., HERMOSIN-GUTIERREZ I.,** 2010. Brazilian Red Wines Made from the Hybrid Grape Cultivar Isabel: Phenolic Composition and Antioxidant Capacity. *Analytica Chimica Acta*, 659, 208-215, 2011.

**OIV.** Organisation Internationale de la Vigne et du Vin. Recueil des methods internationaux d'analyse des vins et des mouts, edition 2011. 8th Assemblée Générale, 21 June 2010, Paris.

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

**ROCKENBACH I.I., SILVA G. L., RODRIGUES E., KUSKOSKI E. M., FETT R., 2008.** Influência do solvente no conteúdo total de polifenóis, antocianinas e atividade antioxidante de extratos de bagaço de uva (*Vitis vinifera*) variedades Tannat e Ancelota. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 28 238-244.

**RUBERTO G., RENDA A., DAQUINO C., AMICO V., SPATAFORA C., TRINGALI C., TOMMASI N., 2007.** Polyphenol constituents and antioxidant activity of grape pomace extracts from five Sicilian red grape cultivars. *Food Chemistry*, Barking, 100 203-210.

**RUIZ-RODRIGUEZ B. M., ANCOS B., SANCHEZ-MORENO C., FERNADEZ-RUIZ V., SANCHEZ-MATA M.C., CAMARA M., TARDÍO J., 2013.** Wild blackthorn (*Prunus spinosa L.*) and hawthorn (*Crataegus monoguna Jacq.*) fruits as valuable sources of antioxidants. *Fruits*, 69 61- 73.

**SERUGA M., NOVAK I., JAKOBEK L. , 2011.** Determination of Polyphenols Content and Antioxidant Activity of Some Red Wines by Differential Pulse Voltammetry, HPLC and Spectrophotometric Methods. *Food Chemistry*, 124 1208-1216

**SILVA S. C. P., 2013.** Composição fenólica e sua relação com a atividade antioxidante de vinhos tintos tropicais Brasileiros. Master of Federal University of Pernambuco / Recife. 56 p.

**ZHU F., DU B., SHI P., LI F., 2014.** Phenolic profile and antioxidant capacity of ten dry red wines from two major wine-producing Regions in China. *Advance Journal of Food Science and Technology*, 6 344-349.

Table 1. Mean values of antioxidant activity and concentration of total phenolics in red wines of the São Francisco Valley, produced by different wineries and grape varieties in different vintages.

Tableau 1. Les valeurs moyennes de l'activité antioxydante et la concentration des composés phénoliques totaux dans les vins rouges de la vallée de São Francisco, produites par différents vigneron et cépages différents millésimes.

Wineries	Varieties	Vintages	Total Polyphenol (mg.L <sup>-1</sup> GAE)	Antioxidant capacity (%)
II	Cabernet Sauvignon	2013	3,539.67 ± 0.57	98.09%
IV	Cabernet Sauvignon	2012	1,045.43 ± 0.10	97.27%
I	Cabernet Sauvignon	2011	1,959.76 ± 0.26	95.13%
IV	Tempranillo	2012	6,716.11 ± 1.81	98.50%
II	Tempranillo	2012	3,435.70 ± 0.18	96.98%
I	Tempranillo	2012	1,918.42 ± 0.24	97.63%
IV	Syrah	2012	6,758.93 ± 1,10	97.00%
III	Syrah	2011	4,780.50 ± 0.80	94.90%
III	Syrah	2010	1,771.22 ± 0.35	96.06%
II	Petite Syrah	2012	5,354.00 ± 0.84	79.06%
I	Petite Syrah	2007	4,688.93 ± 1.28	67.72%
II	Ruby Cabernet	2013	3,353.53 ± 0.62	95.75%
II	Ruby Cabernet	2012	3,652.97 ± 0.53	98.27%
II	Tannat	2012	2,048.13 ± 0.26	98.11%
IV	Cabernete	2012	4,536.20 ± 0.59	65.37%
	Sauvignon/ Syrah			

Table 2. Pearson's correlation coefficients of total polyphenols and scavenging capacity values.

Tableau 2. Coefficients de Pearson'scorrelation de polyphénols totaux et les valeurs de la capacité de piégeage.

Varieties/ Wineries	Correlation	p-values
<b>Varieties</b>		
Cabernet Sauvignon / Syrah	0.45	0.70
Cabernet Sauvignon	0.09	0.83
Petite Syrah	0,32	0.54
Ruby Cabernet	0,38	0.46
Syrah	0,16	0.69
Tannat	0,94	0.22
<b>Wineries</b>		
I	- 0.90	0.00
II	- 0.72	0.00
III	- 0,85	0.03
IV	0.07	0.83