

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**EVOLUÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS
DURANTE A MACERAÇÃO DO MOSTO DE UVAS
MALBEC E SYRAH SUBMETIDAS A DIFERENTES
PROCESSOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Raul Cauduro Girardello

Santa Maria, RS, Brasil

2012

**EVOLUÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS
DURANTE A MACERAÇÃO DO MOSTO DE UVAS
MALBEC E SYRAH SUBMETIDAS A DIFERENTES
PROCESSOS**

por

Raul Cauduro Girardello

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção de grau em **Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos**

Orientador: Prof. PhD. Carlos Eugenio Daudt

Santa Maria, RS, Brasil

2012

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos**

Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**EVOLUÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS
DURANTE A MACERAÇÃO DO MOSTO DE UVAS
MALBEC E SYRAH SUBMETIDAS A DIFERENTES
PROCESSOS**

elaborada por
Raul Cauduro Girardello

como requisito para obtenção de grau de
Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. PhD, Carlos Eugenio Daudt
(Presidente/Orientador)

Prof. Dra. Neidi Garcia Penna

Prof. Dr. Norton Victor Sampaio

Santa Maria, 20 de janeiro de 2012.

Para meus pais:

José Carlos e Fátima

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida que me confias e por me guiar nesta estrada.

Ao meu pai José Carlos, Seu Zé e minha mãe Fátima, a Fatinha pela incansável companhia durante toda esta longa jornada de 27 anos. Pelos exemplos de vida, incentivos, por acreditar e compartilhar dos meus sonhos, nunca deixando se apagar a chama do desejo de evoluir sempre como pessoa e como profissional. Meu mais terno e sincero obrigado.

Aos meus irmãos Vitor e Vanessa, por estarem junto em todos os momentos de minha vida. A Vanessa, por sempre nos receber com carinho em nossa casa em Tapejara a cada volta durante este período morando longe. Ao Vitor, por ser meu fiel companheiro, instrutor, chefe e amigo nestes 8 anos vivendo em Santa Maria. Começou dividindo o quarto e acabamos dividindo uma vida.

Ao professor PhD Carlos Eugenio Daudt, meu orientador e exemplo de amor dedicado aos vinhos. Por apostar e confiar no meu trabalho, pela paciência, pela sabedoria e por me receber sempre disposto a mostrar o melhor caminho em todos os momentos desta caminhada. Muito mais que orientador e colega, posso chamá-lo de um grande amigo. Meu mais profundo agradecimento.

A MsC Aline Fogaça pelo incondicional auxílio desde o primeiro dia de trabalho na Vinícola Velho Amâncio. Pelo exemplo de pesquisadora e determinação no mundo dos vinhos. Obrigado por estar sempre pronta a estender a mão. A colega Giliani Sartori, pela parceria e amizade durante o período do trabalho e pelos ensinamentos no mundo das análises químicas.

Aos professores Neidi Garcia Penna e Claudia Sautter, pela amizade, pelas conversas informais e pela auxílio desde meados de 2009 durante os estudos para a seleção do mestrado até o estudo das reações dos polifenóis em vinhos.

Aos professores Renius Mello e Janete Amador, pela dedicação e ajuda nas análises estatísticas.

Aos funcionários Marialene, Magé, Lia, Carlos, Velcir e Moisés, pela constante ajuda, paciência e amizade durante as análises.

Aos colegas Heber Rodrigues e Carine Glauca Comarela, pela convivência sempre relacionada ao mundo dos vinhos e pelo auxílio dado de muitas formas. Espero podermos conviver novamente no futuro como grandes profissionais no mundo da Enologia. A acadêmica de Agronomia Stefânia Maciel, minha bolsista sem bolsa, por

estar ao meu lado nos momentos mais críticos do trabalho. Obrigado por poder contar contigo sempre quando necessário, sem importar a hora, o dia ou o local.

A todos do NIDAL e da Vinícola Velho Amâncio que colaboraram de alguma forma para este trabalho

A Universidade Federal de Santa Maria, por me proporcionar a construção de uma carreira e de uma vida. Levar-te-ei para aonde for dentro de meu coração.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e a Vinícola Velho Amâncio pela estrutura durante o trabalho.

Aos companheiros de moradia em Santa Maria durante 8 anos: Juliano Calegari, Vitor Girardello, Guilherme Picoloto, Rodrigo Morello, Juliano Milani, Fabio Laguião e Eduardo Vizentin por algumas das mais interessantes experiências da minha vida.

A família Pichini por me acolher calorosamente neste tempo em Santa Maria.

Por último e não menos importante a Fernanda Pichini, minha namorada por estar comigo a cada dia, a cada sorriso, cada análise de antocianinas, a cada lavagem de tubo de ensaio, a cada vinho tomado, a cada fim de semana de estudo. Obrigado pelo amor, carinho, amizade, companheirismo e monolhos que nos envolve em uma atmosfera paralela. Dedico este trabalho também ao meu Vô Luís e minha Vó Eva, Tio Heleno, minha prima Eloisa e a Aline da Rosa Morais, que não estão mais entre nós.

“Existe mais filosofia em uma garrafa de vinho
do que em todos os livros.”

Louis Pasteur

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	17
1.1 Objetivos.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Compostos fenólicos e as diversas influências.....	20
2.2 Compostos fenólicos das uvas e vinhos.....	21
2.2.1Caracterização dos compostos fenólicos.....	22
2.2.2 Antocianinas.....	24
2.2.3 Taninos.....	26
2.3 A influência das variedades.....	28
2.3.1 Malbec.....	30
2.3.2 Syrah.....	30
2.4 A influência das condições climáticas.....	31
2.5 A influência do momento da colheita.....	34
2.6 A influência do tempo de maceração.....	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 Caracterizações do vinhedo utilizado.....	40
3.2 Caracterizações meteorológicas das safras 2010 e 2011.....	40
3.3 As microvinificações.....	40
3.3.1 Os tratamentos.....	42
3.3.2 Safra 2010.....	42
3.3.3 Safra 2011.....	43
3.4 Análises físico-químicas.....	44
3.5 Análises estatísticas.....	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Polifenóis totais.....	47
4.2 Antocianinas.....	58
4.3 Taninos.....	69
4.4 Vinhos Malbec safra 2010 e 2011.....	78
4.4.1 pH e acidez total (AT).....	79

4.4.2 Polifenóis totais.....	80
4.4.3 Antocianinas.....	81
4.4.4 Taninos.....	83
4.4.5 PCA.....	87
4.5 Vinhos Syrah safra 2010 e 2011.....	89
4.5.1 pH e acidez total (AT).....	90
4.5.2 Polifenóis totais.....	91
4.5.3 Antocianinas.....	93
4.5.4 Taninos.....	96
4.5.5 PCA.....	98
5. CONCLUSÕES.....	100
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
7. ANEXO.....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Índice Polifenólico Total (I280) de cada variedade de uva em cada ano.....	22
Tabela 2 – Resumo dos principais fenóis encontrados nos vinhos de mesas jovens, seus valores e suas classificações.....	23
Tabela 3 – Características do vinhedo que originou as amostras coletadas.....	39
Tabela 4 – Dados meteorológicos médios de janeiro e fevereiro dos anos de 2010 e 2011 para a cidade de Santa Maria, RS.....	40
Tabela 5 – Data de colheita e tempo de maceração para as variedades Malbec e Syrah. Safra 2010.....	42
Tabela 6 – Data de colheita e tempo de maceração para a variedade Malbec. Safra 2011.....	43
Tabela 7 - Data de colheita e tempo de maceração para a variedade Syrah. Safra 2011..	43
Tabela 8 – Concentração média de polifenóis totais (mg.L^{-1}) no mosto da variedade Malbec colhidas em duas datas submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2010.....	47
Tabela 9 – Concentração média de polifenóis totais (mg.L^{-1}) no mosto da variedade Malbec colhida em três datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2011.....	48
Tabela 10 – Concentração média de polifenóis totais (mg.L^{-1}) no mosto da variedade Syrah colhidas em duas datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2010.....	50
Tabela 11 – Concentração média de polifenóis totais (mg.L^{-1}) no mosto da variedade Syrah colhidas em três datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2011.....	51
Tabela 12 – Concentração média de antocianinas (mg.L^{-1}) no mosto variedade Malbec colhidas em duas datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2010.....	58
Tabela 13 – Concentração média de antocianinas (mg.L^{-1}) no mosto variedade Malbec colhidas em três datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2011.....	59
Tabela 14 – Concentração média de antocianinas (mg.L^{-1}) no mosto variedade Syrah colhidas em duas datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2010.....	61

Tabela 15 – Concentração média de antocianinas (mg.L^{-1}) no mosto variedade Syrah colhidas em três datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2011.....	62
Tabela 16 – Concentração média de taninos (mg.L^{-1}) no mosto da variedade Malbec colhidas em duas datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2010.....	69
Tabela 17 – Concentração média de taninos (g.L^{-1}) no mosto da variedade Malbec colhidas em três datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2011.....	70
Tabela 18 – Concentração média de taninos (g.L^{-1}) no mosto da variedade Syrah colhidas em duas datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2010.....	71
Tabela 19 – Concentração média de taninos (g.L^{-1}) no mosto da variedade Syrah colhidas em três datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2011.....	72
Tabela 20 – Compostos fenólicos e análises físico-químicas dos vinhos da uva Malbec colhidas em duas datas na safra 2010 e com dois tempos de maceração.....	78
Tabela 21 – Compostos fenólicos e análises físico-químicas dos vinhos da uva Malbec colhidas em três datas na safra 2011 e com três tempos de maceração.....	78
Tabela 22 – Compostos fenólicos e análises físico-químicas dos vinhos da uva Syrah colhidas em duas datas na safra 2010 e com dois tempos de maceração.....	89
Tabela 23 – Compostos fenólicos e análises físico-químicas dos vinhos da uva Syrah colhidas em três datas na safra 2011 e com dois tempos de maceração.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Localização dos compostos fenólicos dentro da baga da uva.....	24
Figura 2 – Estruturas, principais exemplos e fonte de antocianinas presentes nos vinhos.....	25
Figura 3 – Estrutura, principais exemplos e fonte de flavan-3-óis presentes nos vinhos.....	27
.	
Figura 4 – Formação dos taninos polimerizados nas uvas.....	27
Figura 5 – Diferentes momentos de maturação das sementes da uva.....	28
Figura 6 – Diferenças morfológicas no mesocarpo e exocarpo em 4 diferentes variedades.....	29
Figura 7 – Zonas isotérmicas do hemisfério norte (abril a outubro) e do hemisfério sul (outubro a abril).....	32
Figura 8 – Relação entre as melhores temperaturas médias do período de outubro a abril para o hemisfério sul e as variedades.....	34
Figura 9 – Desenvolvimento das concentrações de antocianinas e taninos das sementes e das cascas da uva durante o período de maturação.....	36
Figura 10 – Perfil de extração de antocianinas durante a fermentação em vinhos tintos...	37
Figura 11 – Representação da extração dos taninos das cascas e das sementes durante a maceração da variedade Pinot Noir.....	38
Figura 12 – Fluxograma da vinificação das uvas Malbec e Syrah para as safras 2010 e 2011.....	41
.	
Figura13 – Evolução dos Polifenóis Totais durante a fermentação do mosto da variedade Malbec durante quatorze dias colhidas em duas datas diferentes. Safra 2010....	47
Figura 14 – Evolução dos Polifenóis Totais durante a fermentação do mosto da variedade Malbec durante quatorze dias colhidas em três datas diferentes. Safra 2011.....	48
Figura 15 - Evolução dos Polifenóis Totais durante a fermentação do mosto da variedade Malbec para as safras 2010 e 2011.....	49
Figura 16 – Evolução dos Polifenóis Totais durante a fermentação do mosto da variedade Syrah durante quatorze dias colhidas em duas datas diferentes. Safra 2010.....	50

Figura 17 – Evolução dos Polifenóis Totais durante a fermentação do mosto da variedade Syrah durante quatorze dias colhidas em três datas diferentes. Safra 2011.....	51
Figura 18 – Evolução dos Polifenóis Totais durante a fermentação do mosto da variedade Syrah para as safras 2010 e 2011.....	52
Figura 19 – Evolução das antocianinas totais durante a fermentação do mosto da variedade Malbec durante quatorze dias colhidas em duas datas diferentes. Safra 2010....	58
Figura 20 – Evolução das antocianinas totais durante a fermentação do mosto da variedade Malbec durante quatorze dias colhidas em três datas diferentes. Safra 2011.....	59
Figura 21 - Evolução das antocianinas totais durante a fermentação do mosto da variedade Malbec durante quatorze dias colhidas em duas safras diferentes. Safra 2010 e 2011.....	60
Figura 22 – Evolução das antocianinas totais durante a fermentação do mosto da variedade Syrah durante quatorze dias colhidas em duas datas diferentes. Safra 2010.....	61
Figura 23 – Evolução das antocianinas totais durante a fermentação do mosto da variedade Syrah durante quatorze dias colhidas em duas datas diferentes. Safra 2011.....	61
Figura 24 – Evolução das antocianinas totais durante a fermentação do mosto da variedade Syrah durante quatorze dias colhidas em duas safras diferentes. Safra 2010 e 2011.....	63
.	
Figura 25 – Evolução dos Taninos durante e fermentação do mosto da variedade Malbec durante quatorze dias colhidas em duas datas diferentes. Safra 2010.....	69
Figura 26 – Evolução dos Taninos durante a fermentação do mosto da variedade Malbec durante quatorze dias colhidas em três datas diferentes. Safra 2011.....	70
Figura 27 – Evolução dos Taninos durante a fermentação do mosto da variedade Syrah durante quatorze dias colhidas em duas datas diferentes. Safra 2010.....	71
Figura 28 – Evolução dos Taninos durante a fermentação do mosto da variedade Syrah durante quatorze dias colhidas em três datas diferentes. Safra 2011.....	72
Figura 29 – PCA (Análise de Componente Principal) dos vinhos Malbec.....	87
Figura 30 – PCA (Análise de Componente Principal) dos vinhos Syrah.....	98

RESUMO

Dissertação de mestrado

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos

Universidade Federal de Santa Maria

EVOLUÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS DURANTE A MACERAÇÃO DO MOSTO DE UVAS MALBEC E SYRAH SUBMETIDAS A DIFERENTES PROCESSOS

Autor : Raul Cauduro Girardello

Orientador: Prof. PhD. Carlos Eugenio Daudt

Local e data da defesa: Santa Maria, 20 de Janeiro de 2012.

Durante as safras de 2010 e 2011 foram coletadas amostras de duas variedades de *Vitis vinifera* Malbec e Syrah em um vinhedo localizado em Itaara-RS, em diferentes períodos de maturação. As uvas foram esmagadas e submetidas a dois tempos de maceração (7 e 14 dias). Foram coletadas amostras do mosto a cada 48 horas, desde o momento do esmagamento da uva até o momento da descuba. Para cada amostra, foram realizadas análises de Brix e pH no momento da amostragem e as demais análises de polifenóis totais, antocianinas e taninos foram realizadas posteriormente ao congelamento das mesmas. Os vinhos produzidos foram analisados quanto a acidez, pH, teor de álcool, polifenóis totais, antocianinas e taninos. O objetivo foi avaliar a influência que época de colheita e tempo de maceração tem sobre a composição fenólica dos vinhos produzidos na região central do Rio Grande do Sul. Através dos resultados permitiu-se observar que a medida que a uva tem a possibilidade de desenvolver a maturação, associado à um tempo de maceração superior a 7 dias há uma produção de vinhos mais concentrados em compostos fenólicos. Os resultados mostram que o momento da colheita, o tempo de maceração, as condições meteorológicas da safra e os fatores genéticos das uvas estudadas têm influência sobre a composição fenólica dos vinhos produzidos nesta região.

Palavras-Chave: *Vitis vinifera*, colheita, maceração, composição fenólica

ABSTRACT

Master Dissertation

Post-Graduate Program in Food Science and Technology

Federal University of Santa Maria, RS, Brasil

EVOLUTION OF PHENOLICS COMPOUNDS DURING THE MACERATION IN THE GRAPES SYRAH AND MALBEC MUST SUBMITTED TO DIFFERENT PROCESSING

Author : Raul Cauduro Girardello

Adviser: PhD. Carlos Eugenio Daudt

Place and data of defense : Santa Maria, January, 2012.

During two seasons, samples were collected from two varieties of *Vitis Vinifera* Malbec and Syrah in a vineyard located in Itaara –RS at different time of maturation. These grapes were crushed and subjected to two periods of maceration (7 and 14 days). From the moment of crushing until the end of the maceration samples were collected from the most every 48 hours, and analyses for Brix and pH at the time of sampling and further analysis of total polyphenols, anthocyanins and tannins were made after the freezing of the same. The wines produced were analyzed for acidity, pH, alcohol content, total polyphenols, anthocyanins and tannins. The aim was evaluate the influence of the harvest and maceration timing in the phenolic composition in wines from the varieties Malbec and Syrah produced in the central region of Rio Grande do Sul. Through the results allowed observing that as the grape has possibility of develops maturity, associated with a maceration time longer than 7 days, allows the production of wine more concentrated in phenolic compounds. The results show that the time of harvest, the maceration time, the weather conditions in the harvest and genetic factors in the studied grapes has influence in the phenolic composition of wines produced in this region.

Keywords: *Vitis Vinifera*, harvest, maceration, phenolic compounds

1. INTRODUÇÃO

O Brasil hoje, pertence ao chamado novo mundo vitivinícola, juntamente com Chile, Argentina, Estados Unidos, África do Sul, Austrália e outros, cujas bases de produção são variedades de uvas importadas dos tradicionais países produtores de vinhos das regiões mediterrâneas (EMBRAPA, 2005).

Em busca de destaque na América Latina e no mundo, o país precisa elevar seus valores de consumo *per capita* e de produção de vinhos a patamares próximos a de países vizinhos com grande tradição no mundo vitivinícola. Segundo Johnson (2008) no ano de 2004, a Argentina consumiu 28,3, Uruguai 24,7, Chile 15,9, e o Brasil, somente 2 litros/habitante/ano. No cenário internacional, a vitivinicultura brasileira ocupou, em 2006, o 22º lugar em área cultivada com uvas, 16º lugar em produção de uvas e o 15º lugar em produção de vinhos (MELLO, 2011).

Uma das formas de melhorar este panorama é a produção de vinhos de melhor qualidade. Em virtude disso, é necessário um maior aporte em análises e pesquisas referentes à produção de vinhos. Para obtenção de vinhos de alta qualidade é necessário que as uvas sejam colhidas com uma série de características, relacionadas à sua composição (BEVILAQUA, 1995). A composição das uvas para um bom vinho está muito relacionada com a maturação e o momento da colheita. Para Amerine & Ough (1976) o conhecimento de sólidos solúveis totais proporciona uma medida da maturação das uvas indicando o momento da vindima, servindo de guia para o emprego da uva na produção do tipo de vinho mais adequado. Outras análises complementares, não de menor importância, porém menos corriqueiras no dia-a-dia das vinícolas também devem ser usadas para elevar a qualidade dos nossos vinhos. Acidez total, polifenóis totais e antocianinas são fundamentais para a elaboração de vinhos de alta qualidade, ainda que estes sejam bastante variáveis de ano para ano, conforme oscilam as condições climáticas (RIBÉREAU-GAYON, 1970).

Os compostos fenólicos em especial são muito importantes na vitivinicultura e por este motivo devem receber atenção especial desde o momento em que a uva começa a ser produzida no campo, até o instante em que o vinho oriundo desta uva for aberto para ser consumido, pois cada manejo que se faça neste período pode interferir no produto final. Devido à grande importância econômica dada aos componentes fenólicos, é importante compreender as interações e variações destes compostos resultantes das

técnicas de manejo aplicadas ao vinhedo, maturação dos frutos e características inerentes à cultivar (KENNEDY & GACHONS, 2003). A importância que técnicos, pesquisadores e produtores têm dado a estes compostos nos últimos anos, pelo fato de serem compostos que participam no sabor, aroma, cor e conservação dos vinhos, alavancou pesquisas mundo a fora. Segundo a Embrapa (2010) o estado do Rio Grande do Sul, foi responsável por cerca de 90% da produção nacional de vinhos e sucos de uvas. Sendo assim, os produtores gaúchos de vinho têm grande interesse em conhecer o potencial fenólico de cada variedade cultivada em seus vinhedos, assim como saber como estas variedades podem expressar este potencial em um clima extremamente instável como o do Rio Grande do Sul e como o momento da colheita e o tempo de maceração influenciam na formação e extração dos fenóis.

Além de aspectos de qualidades visuais, econômicos e organolépticos, os fenóis representam uma gama de compostos de extrema importância para a saúde humana. Esta última propriedade acelerou os trabalhos de pesquisa com fenóis e foi incrementada pelo “paradoxo francês”, assim chamado por causa da taxa de mortalidade por doença arterial coronariana na população francesa que consumia uma dieta rica em gordura saturada, e também um alto consumo de vinho, entre outras coisas. Renaud e Logeril (1992) sugeriram o consumo de vinho como uma possível explicação para taxas de mortalidade por doenças coronárias menores que o esperado na França. Conforme Mamede & Pastore (2004), os vinhos tintos podem ser mais eficazes que os brancos no combate a essas doenças, provavelmente devido ao maior número de compostos fenólicos como a catequina e o ácido gálico.

1.1 Objetivos

Objetivo geral

Verificar a influência de diferentes momentos de colheita e tempos de maceração sobre às concentrações dos compostos fenólicos nos vinhos das variedades Malbec e Syrah.

Objetivos específicos

- Avaliar como a época de colheita nas safras 2010 e 2011 das variedades Malbec e Syrah influenciou nos vinhos produzidos, em relação aos compostos fenólicos.
- Acompanhar a evolução de dois distintos tempos de maceração para as variedades Malbec e Syrah, e como este tempo contribuiu para a extração dos compostos fenólicos e para a qualidade dos vinhos.
- Verificar a influência das condições climáticas de duas safras distintas nos mostos e vinhos das variedades Malbec e Syrah.
- Gerar conclusões que contribuam para tomadas de decisões de técnicos e produtores para aperfeiçoar a produção de melhores vinhos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Compostos Fenólicos e as diversas influências

A variedade de *Vitis vinifera* é um dos fatores que tem maior influência sobre a composição da uva, visto que a capacidade de síntese e acúmulo dos diversos componentes da baga é determinada geneticamente (GONZALES-NEVES et al, 2006). O momento da colheita também é um fator que condiciona as características das uvas e por consequência do futuro vinho. Este momento é muito difícil de determinar, visto que a maturação ocorre em diferentes tempos dentro da área do parreiral, nos cachos de uma mesma planta e nas bagas de um mesmo cacho (CATANIA & AVAGNINA, 2007).

Para que o momento da colheita seja o mais adequado possível, a maturação da uva é o mais importante aspecto a ser avaliado para a obtenção de vinhos de qualidade na indústria enológica. Segundo Mandelli et al (2003), a qualidade do vinho é diretamente ligada ao ponto ótimo de maturação da uva, sendo este um evento que envolve maturação fisiológica (biossíntese evolucionária na baga), maturação tecnológica (acúmulo de açúcares e ácidos) e da maturação fenólica (acúmulo qualitativo de taninos, pigmentos e compostos ligados ao sabor e aroma). Vinhos tintos de elevada qualidade somente são obtidos em regiões vitícolas específicas, onde a uva atinge maturação e sanidade adequadas.

Mas quando se fala em maturação da uva para vinhos de alta qualidade, deve-se considerar como prioridade a maturação fenólica, pois segundo Ribéreau-Gayon et al (2006), os compostos fenólicos são os constituintes que melhor diferenciam qualitativamente os vinhos tintos, pois interferem na cor, no extrato seco e, conseqüentemente, na qualidade desses vinhos.

Outro aspecto a ser muito bem manejado para obtenção de vinhos com boa qualidade é o tempo de maceração (contato das cascas com o mosto na produção de vinhos tintos). Durante a maceração, se solubilizam os componentes das partes sólidas da uva, entre os quais se destacam as antocianinas, pigmentos das uvas tintas e principais responsáveis pela coloração dos vinhos tintos (SACCHI et al., 2005).

Os compostos fenólicos são característicos da formação genética de cada variedade de uva, biossintetizados durante a maturação e extraídos das cascas e sementes pelo processo de maceração. São estas substâncias que efetivamente contribuem para diferenciar qualitativamente os vinhos.

2.2 Compostos Fenólicos das uvas e vinhos

Sob a denominação de compostos fenólicos, encontram-se englobadas substâncias altamente heterogêneas caracterizadas por possuírem em sua estrutura um anel aromático como uma ou mais hidroxilas como substituintes (POLENTA, 1996). Os compostos fenólicos assumiram nos últimos anos papel importante no mundo dos vinhos, pois os mesmos possuem qualidades sensoriais e também que contribuem para a saúde humana. Recentes evidências mostram que o consumo de álcool na forma de vinho tinto pode conferir proteção contra doenças coronarianas. Estes benefícios são atribuídos a presença dos polifenóis (LEIFERT & ABEYWARDENA, 2008)

Muitos pesquisadores afirmam que, nos vinhos, os compostos fenólicos conferem qualidades: segundo Kennedy (2008), os fenóis dos vinhos são componentes de importância que contribuem para a cor, o sabor e as sensações dos vinhos; para Gonzales-Neves et al (2007) os compostos fenólicos são muito importantes devido a suas propriedades químicas, sensoriais e nutricionais. Conforme Daudt & Polenta (1999), a importância dos compostos fenólicos em enologia está relacionada com o sabor amargo e adstringente, intervenção aos fenômenos de turvação, participação sobre o aroma, além de constituir o principal reservatório de substâncias auto-oxidáveis, formando o maior sistema de proteção dos vinhos contra oxidação. Nos vinhos tintos, os principais compostos fenólicos são os taninos e as antocianinas.

As antocianinas, responsáveis pela coloração vermelha, os taninos associados à adstringência e as catequinas ao gosto amargo, são os principais fenóis dos vinhos (ARNOLD et al, 1980). As quantidades de polifenóis são um parâmetro muito utilizado na padronização e classificação nos mostos e vinhos. Estes valores variam muito conforme as condições climáticas, carga genética da uva, condições de maceração, etc. Segundo Hernández (2004), uvas com Índice de Polifenóis Totais (IPT) acima de 60

devem ser destinadas à elaboração de vinhos de reserva e grande reserva, IPT entre 55 e 45 de vinhos jovens e uvas com IPT abaixo de 40 produzem vinhos considerados medíocres. Gonzales-Neves & Barreiro (2006) encontraram diferentes Índices de Polifenóis Totais em vinhos produzidos em safras distintas, oriundos de diferentes variedades conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Índice Polifenólico Total (I280) de cada variedade de uva em cada ano.

	Ano	Tannat	Cabernet Sauvignon	Merlot
	2001	62,4	40,7	31,9
(I280)	2002	105,6	56,1	55,5
	2003	91,8	47,1	48

Fonte: Gonzales-Nevez et al (2006).

Pelos dados obtidos na Tabela 1 e levando em consideração Hernández (2004), somente os vinhos da variedade Tannat produzidos nas safras 2001, 2002 e 2003 poderiam ser destinados ao envelhecimento. Por isso, os polifenóis totais interferem de forma prática no momento de se escolher o momento da colheita de uma variedade, em um determinado clima e com diferentes possibilidades de extração a fim de conseguir atingir um mercado específico de consumidores.

2.2.1 Caracterização dos Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos são divididos em dois grandes grupos: Flavonóides e Não-flavonóides conforme Tabela 2.

a) Flavonóides

Fazem parte as flavanas, os flavonóis e as antocianinas (que existem somente nas uvas tintas). Em geral, os flavonóides são encontrados nas partes sólidas da uvas, como sementes e películas, sendo necessária a maceração para sua extração. (Figura 1).

b) Não-flavonóides

Os compostos não flavonóides compreendem os ácidos fenólicos, benzóicos e cinâmicos e outros derivados fenólicos como os estilbenos. Encontram-se em maiores quantidades no mosto produzido apenas pelo esmagamento da uva.

Para Daudt & Polenta (1999), independente da classificação que adquiram, os compostos fenólicos são formados a partir da mesma origem bioquímica, a via do ácido chiquímico. Nesta rota, os fenóis ácidos (não flavonóis) são formados antes que os flavonóis, sendo as antocianinas as últimas a serem formadas. Estes compostos durante o processo de vinificação e envelhecimento passam por algumas reações, que podem ser boas ou ruins para os vinhos. Segundo Cabrita et al (2003), a reatividade dos compostos fenólicos advém de uma característica estrutural comum a todos eles, que é a presença de um anel aromático hidroxilado. A forma mais simples deste elemento estrutural é o fenol, que assim dá o nome a esta série de compostos.

Tabela 2 - Resumo dos principais fenóis encontrados em um típico vinho de mesa jovem, seus valores e suas classificações.

Compostos Fenólicos	Vinhos Brancos (mg.L ⁻¹)	Vinhos Tintos (mg.L ⁻¹)
Não-flavonóides totais	165	200
Acido cafeico e componentes relacionados	140	140
Taninos hidrolizáveis	0	0
Flavonóides Totais	35	1000
Antocianinas	0	400
Taninos condensados	5	500
Outros	30	100
Fenóis Totais	200	1200

Fonte: Singleton (1988), adaptado de Polenta (1996).

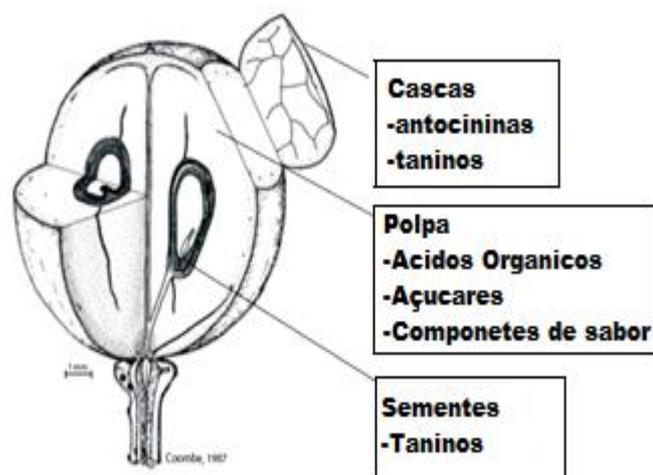


Figura 1 - Localização dos compostos fenólicos dentro da baga da uva. Fonte: Kennedy & Ganchos (2003).

2.2.2 Antocianinas

Estes são os compostos que mais influenciam no que se refere à cor nos vinhos tintos. As antocianinas representam uma parte muito importante quer quantitativamente quer qualitativamente dos flavonóides das uvas das castas tintas. Elas localizam-se na película, na terceira e quarta camadas da hipoderme e na polpa das castas tintóreas (CABRITA et al, 2003).

As antocianinas do gênero *Vitis* são a cianidina, delphinidina, peonidina, petunidina e malvidina (Figura 2). As suas quantidades relativas variam com a casta, sendo que a malvidina é majoritária. É característico das *Vitis vinifera* encontrar-se uma molécula de glicose ligada na posição 3, uma vez que outras espécies não viníferas são diglucósidas nas posições 3 e 5 (RIBÉREAU-GAYON e STONESTREET, 1965). As antocianinas nas formas glucosídicas são importantes para a estabilidade, pois a partir do momento que o açúcar é liberado da molécula, estas se polimerizam rapidamente acarretando perda irreversível de cor (BOURZEIX e SAQUET, 1975 *apud* IDE, 1992).

As moléculas de antocianinas nos vinhos são muito instáveis e altamente susceptíveis à degradação, pois recebem muitas influências físico-químicas do meio. A estabilidade da cor das antocianinas é influenciada pelo pH, temperatura, presença de

enzimas, luz, estrutura e concentração das antocianinas, e da presença de compostos complexantes, tais como outros flavonóides, ácidos fenólicos e metais (MARKAKIS, 1982; MIRABEL et al., 1999).

As reações de copigmentação também ocorrem nos vinhos. Segundo Boulton (2001), este fenômeno da copigmentação ocorre entre pigmentos ou outras moléculas orgânicas em solução (geralmente incolores). Este fato é muito importante para a manutenção da coloração nos vinhos. Falcão et al (2003) concluiu que as reações de copigmentação, inter e intramolecular aumentam a estabilidade das antocianinas. O aumento da estabilidade ocorre porque o copigmento compete com a água e interage com as antocianinas, complexando as formas coloridas e modificando a natureza do copigmento (MAZZA e MINIATI, 1993).

Tipo Geral	Estrutura Geral	Exemplos	Fonte
Antocianina		Cianidina Delfidina Petunidina Peonidina Malvidina	uva

Figura 2 – Estruturas, principais exemplos e fonte de antocianinas presentes nos vinhos. Fonte: Jackson (2008).

O conteúdo de antocianinas no vinho depende de suas concentrações nas uvas e das técnicas de vinificações usadas, por que as condições de maceração determinam a extração destes compostos das cascas (GONZALES-NEVEZ & BARREIRO, 2006). Segundo Amerine e Ough, (1987) a quantidade de antocianinas em vinhos jovens pode variar de 200 a 500 mg.L⁻¹. Porém estes valores são resultados de somente uma parte do potencial total que a uva tem de sintetizar. Conforme Mendoza (2005) somente entre 40 e 60 % do total de antocianinas produzido são transferidos ao vinho, sendo que estes valores sofrem a influencia dos manejos de vinificação.

Ao mesmo tempo, durante a vinificação, algumas antocianinas são adsorvidas ou precipitadas ao longo do tempo, enquanto outras moléculas podem sofrer oxidação e

hidrólises, determinando um importante decréscimo na concentração destes pigmentos no vinho (CHEYNIER et al, 1994).

A facilidade de extração das antocianinas varia em função da variedade de uva, do grau de maturação e do estado sanitário, fatores estes muito influenciados pelas condições naturais de uma determinada região em uma dada safra (GUERRA, 2003). Além destes fatores, a extração das antocianinas é fortemente afetada pela maceração. Kennedy (2008) afirma que devido ao fato das antocianinas estarem localizadas nas cascas das uvas, a fermentação e a maceração tem um grande efeito nos teores finais destes compostos presentes no vinho. A extração das antocianinas durante o processo de maceração requer que a lamela média, rica em pectina, seja degradada para liberação das células e as paredes celulares sejam quebradas para permitir que o conteúdo dos vacúolos seja extraído ou difundido no vinho (ORTEGA-REGULES et al, 2008).

2.2.3 Taninos

As proantocianidinas, vulgarmente designadas taninos, assumem também um papel muito importante no vinho, na medida em que são responsáveis pelas sensações de amargor e adstringência (ARNOLD e NOBLE, 1978). Galiotti (2007) descreve que os taninos presentes no vinho são moléculas fenólicas que resultam da polimerização de moléculas elementares que contêm a função fenol. Classificam-se segundo a natureza das moléculas elementares, em taninos condensados, polímeros de flavanol e taninos hidrolisáveis. Taninos condensados são oriundos das uvas enquanto os taninos hidrolisáveis, comumente encontrados nos vinhos são oriundos de fontes externas como os barris de carvalho (MANFROI, 2009).

A maioria dos flavonóides encontrados nos vinhos tintos do ponto de vista da qualidade inclui o flavan-3-óis, antocianinas e seus produtos de reações. Flavan-3-óis são monômeros, e seus polímeros conhecidos como proantocianidinas (KENNEDY, 2008). Estes taninos são encontrados em lugares diferentes na baga, diferentemente das antocianinas que são encontradas quase que exclusivamente nas cascas. Segundo Prieur et al (1994) são encontradas nas cascas, sementes e engaces e são produzidos durante a primeira fase de crescimento da baga. A estrutura básica dos flavan-3-óis está representada na Figura 3.

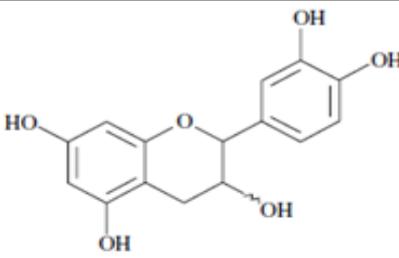
Tipo Geral	Estrutura Geral	Exemplos	Fonte
Flavan-3-óis		Catequina Epicatequina Procianidina Taninos Condensados	uva

Figura 3 - Estrutura, principais exemplos e fonte dos flavan-3-óis nos vinhos. Fonte: Jackson (2008).

Durante o processo de maturação das uvas, os taninos também evoluem, juntamente com os açúcares e acidez. Este é um momento chave para decidir o momento da colheita. Segundo Manfroi & Giovaninni (2009) as uvas tintas em estágio ideal de maturação possuem cerca de 20% de flavonóis, sob forma monomérica, 30% na forma dimérica ou oligomérica e 50% na forma polimérica, sendo que quanto mais avançada a maturação, maior as quantidades de flavonóis polimerizados. Uma das principais características dos taninos monoméricos, chamados de catequinas, é o fato de serem amargos e adstringentes. Entretanto, se estes taninos tiverem um alto grau de polimerização esta adstringência diminui (OH et al, 1980). A formação dos taninos polimerizados pode ser visualizada na Figura 4.

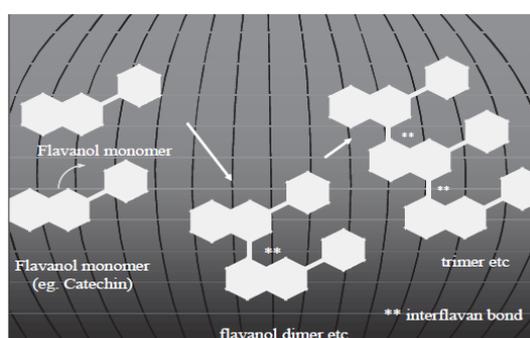


Figura 4 - Formação dos taninos polimerizados nas uvas. Fonte: Obradovic (2006).

Os taninos representam a fração principal dos polifenóis encontrados nas uvas e vinhos. Kantz & Singleton (1990) afirmam que a videira apresenta as seguintes porcentagens de taninos em relação ao conteúdo total de fenóis: 40% a 50% nos caules, 23% a 39% nas folhas, 3% a 6% nas cascas e 60% a 70% nas sementes. Durante a maturação, os taninos presentes nas sementes vão se polimerizando. Este processo é acompanhado pela mudança de cor, conforme Figura 5:

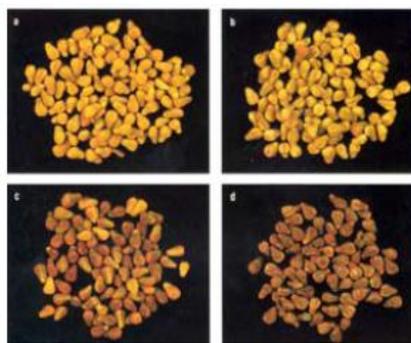


Figura 5 - Diferentes momentos de maturação da semente da uva (KENNEDY et al, 2000).

2.3 A influência das variedades

A variedade de uva influencia de maneira direta na composição química do vinho. Cada variedade possui uma carga genética que a possibilita acumular diferentes níveis de certos compostos, sendo que para os polifenóis totais, esta influência é muito clara. Gonzales-Neves et al (2004) escreveu que a incidência dos fatores genéticos na composição das uvas determina que cada variedade tenha um potencial enológico característico. Este amplo grupo de substâncias fenólicas presta-se bem à caracterização varietal. São compostos sintetizados nas células das uvas em estreita dependência com seu patrimônio enzimático, que por sua vez é uma expressão da informação codificada ao nível dos genes (CRAVERO e DI STEFANO, 1990).

Pode-se comprovar esta influência genética das variedades conforme Gonzales-Neves et al (2006), que encontrou diferenças significativas nos valores dos polifenóis totais e antocianinas para vinhos produzidos nas mesmas safras com variedades diferentes na região de Montevidéu, Uruguai. Para o ano de 2001, a variedade Tannat apresentou 1411 mg.L^{-1} , a variedade Cabernet Sauvignon 1099 mg.L^{-1} e a variedade Merlot 1006 mg.L^{-1} de polifenóis totais. Nos anos de 2002 e 2003, as diferenças permaneceram sempre favoráveis à variedade Tannat. Aspectos particulares de cada variedade podem influenciar em momentos de extrema importância da produção de vinhos. Na maceração, um dos principais fatores que ajudam a definir a dinâmica de extração dos compostos fenólicos é a casca. Diferentes variedades apresentam diferentes características morfológicas na casca das bagas, conforme a Figura 6.

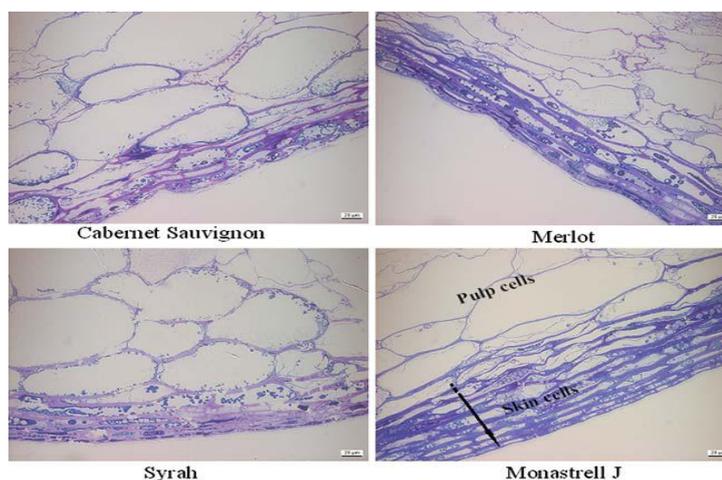


Figura 6 – Diferenças morfológicas no mesocarpo e exocarpo em 4 diferentes variedades. Fonte: Ortega-Regules et al, (2008).

Estudos anteriores demonstraram que o material da parede das células do meso e exocarpo consistem dos polissacarídeos celulose e pectina (VIDAL et al, 2001). Resultados anteriores mostram que embora algumas variedades têm um teor de antocianinas alto nas cascas, elas apresentam dificuldades em relação a sua extração (ORTEGA-REGULES et al, 2008). Isto se deve ao fato de que cada variedade apresenta uma característica peculiar na estrutura da parede celular. Sendo assim, a ação das enzimas celulasas e pectinases durante o amadurecimento, agem de forma diferente para cada variedade (BATISSE et al, 1996).

No Rio Grande do Sul, berço nacional da produção de uvas e vinho finos, se destacam inúmeras variedades utilizadas comercialmente. Segundo EMBRAPA (2005), as principais variedades européias que dão origem a vinhos finos plantadas no estado são Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc, Merlot, Pinotage, Pinot Noir, Syrah e Tannat.

Conhecer o potencial genético de cada variedade, no que diz respeito à composição fenólica é tarefa importante para produção de vinhos com qualidade. Algumas características de duas variedades cultivadas na região central do Rio Grande do Sul, utilizadas neste trabalho, são expostas a seguir.

2.3.1 Malbec

De origem francesa e introduzida em Mendonza-Argentina pelo agricultor Michel Pouget em 1850, a variedade Malbec carrega nos dias de hoje, a bandeira argentina. Foi neste país, mais especificamente na região cordilherana irrigada pelo Rio Mendonza, que esta variedade encontrou ótimo clima e solo para fins de produção de vinhos de excelência. É hoje a variedade tinta mais plantada no país (JOHNSON, 2008). No Brasil, é uma das principais variedades plantadas, principalmente no Rio Grande do Sul e se caracteriza por possuir cachos médios, piramidais, alados e bem soltos, bagas pretas, esféricas, de médias a grandes, polposas, muito doces e de maturação precoce (SOUSA, 2002). É uma variedade frágil, como toda *Vitis vinifera*, que necessita de condições ecológicas específicas, como grande amplitude térmica dia-noite, com noites frias para que possa desenvolver todas as suas características varietais em qualquer região. A temperatura média diária não deveria ser maior que 30°C durante os meses da colheita, pois este fato acarreta em um decréscimo da intensidade de cor e de polifenóis totais na uva (GOLDNER, 2008). Na argentina, Vila et al (2003) encontrou valores máximos de Índice Polifenólico Total (I280) em Malbec com 10 dias de maceração de 48 e de 562 mg.L⁻¹ para antocianinas.

Para as condições do Brasil, Giovaninni & Manfroi (2009) relata que a videira é de muito alta produtividade, necessitando a retirada do excesso dos cachos e que seu vinho é utilizado principalmente para cortes visando aumentar extrato seco.

O vinho originado da uva Malbec tem algumas características sensoriais particulares. Entre estas se destaca sua cor vermelha com tons púrpuros e os descritores mais comuns são fruta vermelha e especiarias.

2.3.2 Syrah

Sua origem é ainda incerta, mas alguns autores afirmam que esta variedade é oriunda da Pérsia ou da Sicília (DINIZ et al, 2010). Carregando a bandeira de variedade típica da Austrália, esta variedade tinta, teve sua maior disseminação pelo mundo no começo dos anos 70. No Brasil, é uma variedade que se adaptou muito bem ao clima

semiárido do Vale do Rio São Francisco. Chegou ao Rio Grande do Sul em 1921, procedente do vinhedo Vila Cordélia, de São Paulo (EMBRAPA, 2005). Produz vinhos escuros, complexos e distintos e com aromas e sabores de especiarias (ALBERT, 2010). Segundo Giovaninni & Manfroi (2009) esta variedade tem origem híbrida natural entre as variedades Moudeuse Blanche (uva branca) e Dureza (uva tinta), produz cacho de tamanho pequeno a médios, com bagas pequenas e em anos que esta uva consegue atingir maturação completa, seus vinhos são de grande qualidade, de cor intensa, aromático e complexo.

É uma casta muito vigorosa e produtiva, características estas que associadas à alta sensibilidade a podridões do cacho dificultam sua produção em micro-climas mais úmidos como o da Serra Gaúcha (EMBRAPA, 2005). Este fato também pode explicar o porquê desta variedade ser tão adaptada as condições secas do semiárido brasileiro

Santiago et al (2010) encontraram para a variedade Syrah produzidas no Vale do Rio São Francisco, valores máximos de Índice Polifenólico Total (I280nm) de 54,68, para polifenóis totais (EAG) 3275,8 mg.L⁻¹ e antocianinas 251,79 mg.L⁻¹.

2.4 A influência das condições climáticas

Segundo Fogaça (2005), o clima influencia a relação açúcar/acidez, acidez total e o conteúdo de compostos fenólicos das uvas registrados no momento da colheita. A videira, por natureza, é uma espécie que resiste muito bem ao déficit hídrico e nutricional. Para Keller et al (2008), a videira possui mecanismos fisiológicos de auto-regulação, direcionando suas reservas para vigor (crescimento vegetativo) ou frutificação (crescimento reprodutivo) de acordo com suas próprias necessidades.

A água, a temperatura e a disponibilidades de sol são fatores importantes para determinar a produtividade e a qualidade das uvas e consequentemente dos vinhos produzidos. Para Mota et al (1974), a produção de vinhos finos requer uma boa qualidade da uva o que é possível com fatores climáticos como alta insolação e baixa precipitação pluviométrica durante o período de maturação, que no estado do RS acontece nos meses de dezembro, janeiro e fevereiro. Uma restrição hídrica moderada,

iniciada precocemente, reduz o tamanho da baga, e por conseqüência aumenta a concentração final de polifenóis e aromas (OJEDA et al, 2008).

O clima de certa forma foi um dos principais fatores que influenciaram, para que alguns países se estabelecessem como referência de qualidade. Nas principais regiões vitivinícolas do mundo como Califórnia, Nova Zelândia, Argentina, Chile, Austrália e algumas regiões da Europa, o clima apresenta certa restrição hídrica e temperatura média amenas durante a maturação, fatores que permitem um bom desenvolvimento dos componentes que dão qualidades às uvas, como os açúcares, ácidos e fenóis, reduzindo assim as condições favoráveis para a instalação de doenças que induzem a colheitas precoces e de baixa qualidade. Na Figura 7 pode-se observar as zonas isotérmicas que representam os limites de latitudes para a maioria das áreas de produção de uvas no mundo (JONES, 2008).

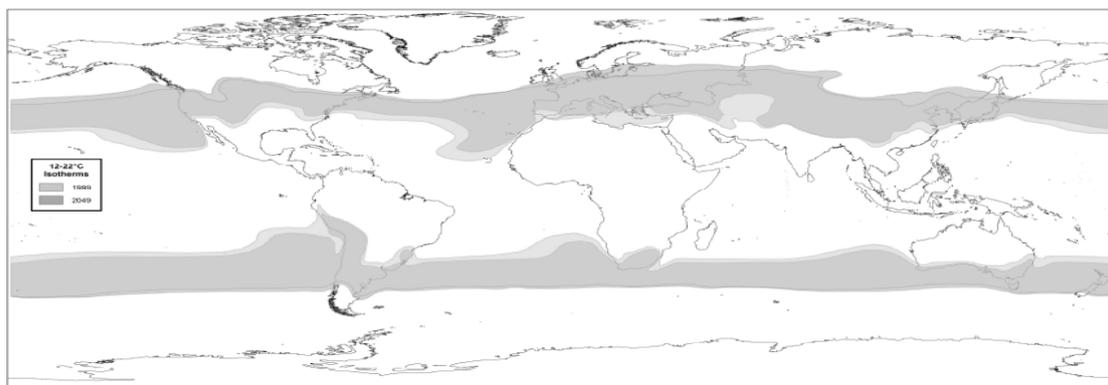


Figura 7. Zonas isotermas do hemisfério norte (abril a outubro) e do hemisfério sul (outubro a abril).
Fonte: JONES, 2008.

Sob níveis não restritivos de água no solo, o crescimento vegetativo torna-se excessivo gerando uma competição por assimilados com as bagas. Com isso o dossel vegetativo interrompe a incidência solar gerando assim efeitos negativos sobre a iniciação das gemas florais, maturação dos frutos e fitossanidade (DOKOOZLIAN & KLIEWER, 1996). A necessidade de criar parâmetros de quantidade de chuva e insolação ideais que pudessem orientar produtores e técnicos na produção de uvas com qualidades superiores fez com que Westphalen (1977) propusesse o chamado Índice Heliopluiométrico de Maturação, que é o quociente do total de horas de insolação dividido pelo total de chuva no mesmo período. Anos com índices iguais ou

acima de 2,0 apresentam boas relações de açúcares/acidez e conseqüentemente boas condições para a produção de vinhos finos.

A disponibilidade hídrica nos vinhedos também influencia muito a composição da baga, principalmente o teor de açúcar, a acidez (ácido málico e ácido tartárico) e os compostos fenólicos (taninos e antocianinas). Para fenóis, Ojeda et al (2002) cita que estudos realizados em Syrah apresentaram dois tipos de respostas das bagas sob restrições hídricas: 1) Uma ação direta e positivas sobre a concentração de compostos fenólicos por redução do tamanho das bagas e 2) uma ação direta sobre a biossíntese, que pode ser positiva ou negativa, dependendo do tipo de fenol estudado, do tempo e da intensidade da restrição hídrica.

Em condições de baixas temperaturas o metabolismo das videiras sofrem alterações como o retardamento no amadurecimento dos frutos (reduzindo o crescimento das plantas) e permitindo maturação fenólica mais completa (ROSIER et al., 2004) . É importante salientar que a concentração dos compostos fenólicos aumenta nas regiões com temperatura constante entre 20° C e 30° C e diminuem sob temperaturas muito elevadas por meio de mecanismos, ainda não estabelecidos, de redução e degradação (LIMA, 2010).

Os agrupamentos da Figura 8 estão relacionados entre os requisitos de temperaturas para que as variedades possam produzir vinhos de qualidade.

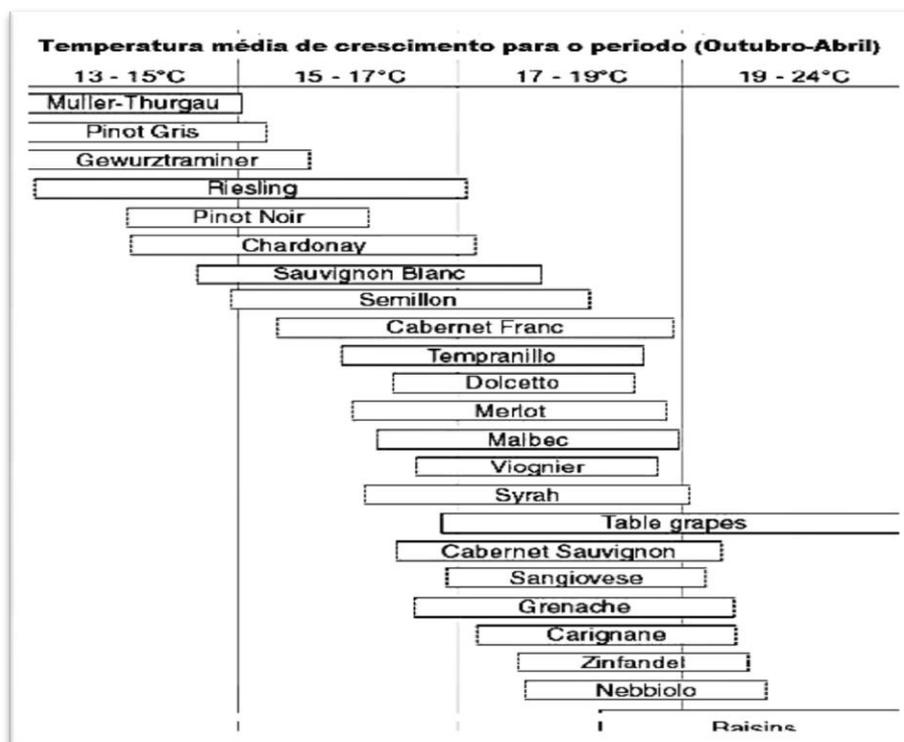


Figura 8: Relação entre as melhores temperaturas média do período outubro-abril para o hemisfério sul e as variedades. O comprimento do retângulo estima o período de maturação para cada variedade. Fonte: Jones (2008)

2.5 A influência do momento de colheita

Atualmente, consumidores mundo afora estão exigindo cada vez mais qualidade nos vinhos. As investigações além dos compostos tradicionais que sempre foram parâmetros de qualidade das uvas nas colheitas foram alterados, e isto refletiu na possibilidade de quantificar também quais os compostos que contribuem efetivamente para dar potencial de qualidade ao vinho. Tradicionalmente, os indicadores para a definição do momento da colheita das uvas eram usados são o peso da baga e densidade do mosto (COOMBE, 1987), o conteúdo e a relação entre os açúcares e ácidos no grão (JUNQUERA et al, 1988). Resumindo, considerava-se somente a maturação tecnológica ou industrial.

Contudo, nos últimos anos, mudanças nas exigências por vinhos de qualidade superiores exigiram que pesquisadores e indústria investigassem ainda mais os compostos que favorecem a maturação da uva com mais potencial para produção de

vinhos superiores. Os compostos fenólicos contribuem diretamente para isso. Porém conseguir teores ótimos destes compostos nas uvas não é uma tarefa fácil. Isto se deve ao fato da maturação tecnológica ou industrial das uvas (teores de açúcar e acidez) não ocorrer conjuntamente com a maturação fenólica (compostos fenólicos, antocianinas, taninos, etc). Maujean et al (1983) citam que estes compostos não evoluem na uva da mesma forma que os açúcares.

A maturação fenólica é muito influenciada pelo momento de colheita da uva. Durante a evolução dos principais compostos fenólicos da uva, as antocianinas começam a se acumular nas bagas alguns dias antes da mudança de cor, enquanto os taninos acumulam-se regularmente na película da baga, aumentando de forma parecida, embora já seja bastante elevado na mudança de cor, o que influencia a tomada de decisão quanto ao ponto de colheita. Já nas sementes, as concentrações de taninos diminuem após a mudança de cor com o decorrer da maturação (MANFROI & GIOVANINNI, 2009; GUILLOUX, 1981; RIBEREAU-GAYON et al, 2006). As condições meteorológicas, o solo, e as práticas culturais influenciam muito estes compostos, causando diferenças significativas entre uma safra e outra. Daudt et al (1973) afirmam que as uvas preferem clima seco, boa insolação e baixa precipitação pluviométrica durante o período de maturação.

Alguns valores referenciais para compostos fenólicos nas uvas no momento da colheita vêm sendo relatados. Segundo Manfroi & Giovaninni (2009) na região da Serra Gaúcha, tem se buscado valores mínimos de Índice Polifenólico Total (IPT) de 60 e de 1200 mg.L⁻¹ para antocianinas. Pérez-Magariño & Gonzales-San José (2006) estudou o comportamento de duas variedades (Tinto Fino e Cabernet Sauvignon) colhidas em três datas diferentes (a primeira colheita foi feita pelo método usual, decidido pelo enólogo de acordo com grau °Brix, acidez titulável, cor visual das bagas e adstringência das cascas, a segunda sete dias depois e a terceira quatorze dias depois. Resultados demonstraram diferenças significativas tanto para compostos fenólicos totais quanto para antocianinas. Os vinhos das uvas Tinto Fino colhidas na primeira e segunda data apresentaram valores de 875 mg.L⁻¹ e 908 mg.L⁻¹ de antocianinas respectivamente, superiores ao vinho das uvas colhidas na última data que tiveram níveis de 834 mg.L⁻¹. Já os níveis de polifenóis totais mostraram que a segunda data de colheita apresentou os valores mais elevados, com 1604 mg.L⁻¹ contra 1498 mg.L⁻¹ para a primeira colheita e 1457 mg.L⁻¹ para a terceira colheita.

Glories (1987) resumiu graficamente o desenvolvimento dos principais compostos fenólicos da uva durante a maturação, conforme Figura 9:

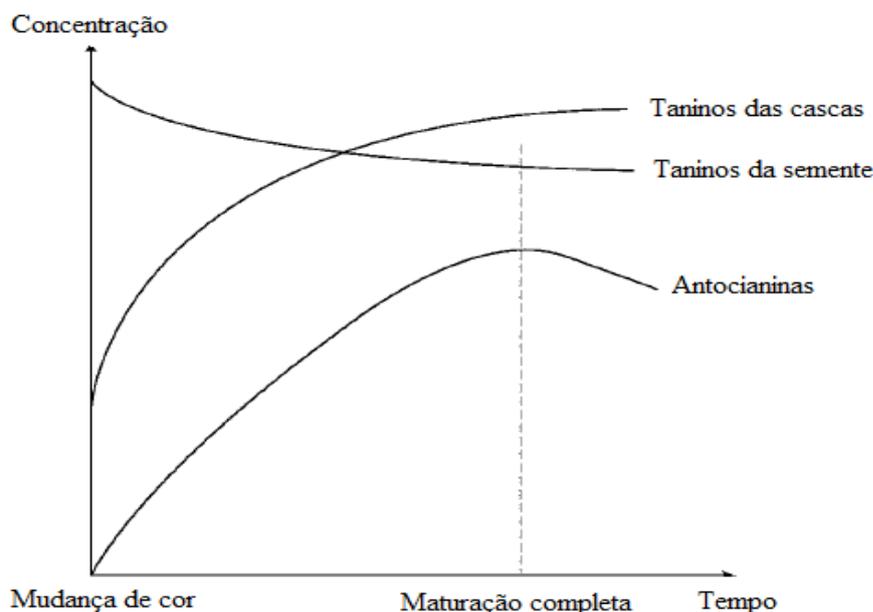


Figura 9 - Desenvolvimento das concentrações de antocianinas e taninos das sementes e cascas da uva durante o período de maturação. Adaptado de Glories (1987).

2.6 Influência do tempo de maceração

Um dos manejos mais importantes durante a vinificação em uvas tintas é o tempo de maceração. Esta etapa acontece juntamente com a fermentação alcoólica, em um meio complexo sujeito a muitas alterações químicas e físicas (GUERRA, 2003). Após o processo de esmagamento das uvas, um dos principais esforços dos técnicos e produtores de vinhos sempre foi o de determinar o momento ideal em que o mosto produzido pudesse extrair e apresentar níveis ótimos dos compostos presentes nas uvas e que posteriormente darão as qualidades sensoriais ao vinho. Isto não é fácil de conseguir, pois as diferentes substâncias presentes nas uvas também têm seus limites de concentração sensorial (THORNGATE, 1997).

As condições da maceração têm impacto nos fenômenos de difusão e dissolução dos fenóis, que são extraídos desde os vacúolos celulares das cascas (GONZALES-NEVES et al, 2008). Difusão é o processo que os compostos passam de um meio mais

concentrado para um meio menos concentrado, sendo que durante a maceração este fato acontece das células das cascas, sementes e polpa para o vinho.

Segundo Kennedy (2008) este fenômeno depende das seguintes variáveis: temperatura, peso molecular/tamanho, gradiente de concentração, permeabilidade da célula e concentração de etanol. Girard et al (1997) mostraram que fermentações a 20°C produziram vinhos com menor conteúdo de antocianinas que mostos fermentados a 30°C. As antocianinas e os polifenóis totais são extraídos das películas durante a fermentação tumultuosa (Figura 10).

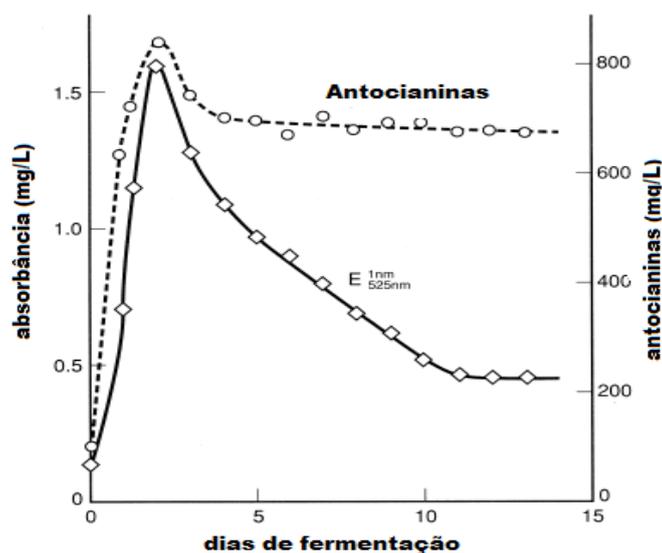


Figura 10 - Perfil de extração de antocianinas durante a fermentação em vinhos tintos. Fonte: Somers (1982)

Os mesmos fatores que favorecem a extração dos compostos agradáveis podem contribuir também para as substâncias amargas e adstringentes (VILA et al, 2003). As antocianinas (pigmentos) provêm das cascas e são extraídas principalmente no início da maceração, independente das concentrações de álcool do meio. Os taninos (principalmente flavanóis) são extraídos das cascas e sementes, conforme Figura 11. Sua extração é mais lenta, comparada a das antocianinas, sendo diretamente proporcional a quantidade de álcool do meio decorrente da fermentação (GUERRA, 2003; AMRANI & GLORIES, 1995).

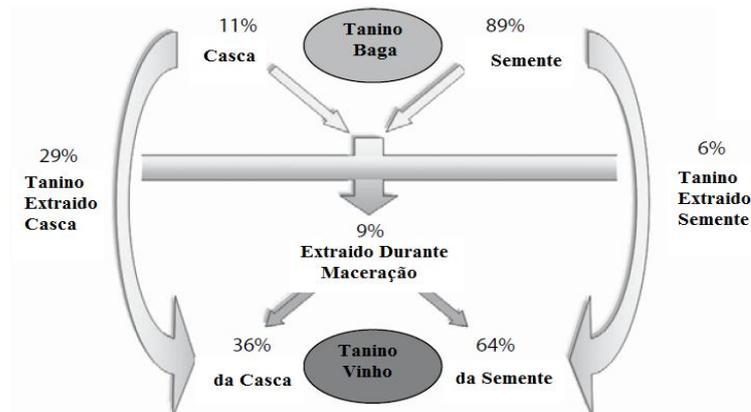


Figura 11 - Representação da extração dos taninos das cascas e sementes durante a maceração da variedade Pinot Noir. Adaptada de Kennedy (2008)

Outro importante aspecto dificulta a definição de um tempo de maceração ótimo, linear e padronizado para extração das substâncias que darão qualidades ao vinho. Isto se deve ao fato de que durante o processo de extração, os compostos sofrem fenômenos colaterais como saturação e precipitação, adsorção nos sólidos, condensação molecular, oxidação e copigmentação (RIBÉREAU-GAYON, 1982). Ainda segundo Ribéreau-Gayon (1982), a extração de polifenóis totais segue uma curva logarítmica ao longo do tempo, o que significa que a extração é muito rápida num primeiro momento, e fica mais lenta a partir de outro momento. Vila et al (2003) concluíram que a variedade Malbec alcança seu ponto ótimo nos níveis de antocianinas e taninos no décimo dia de maceração, pois logo depois apresentou uma diminuição pronunciada nos valores destes compostos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterizações do vinhedo utilizado

O vinhedo utilizado neste experimento é de origem privada, implantado no ano de 2006, totalizando uma área de 0,4 ha, localizado nas coordenadas geográficas 29°19'39,93''S e 53°46'39,01''O, a 183 m de altitude, no município de Santa Maria, RS. Este vinhedo recebeu todos os tratamentos fitossanitários necessários para a proteção contra fungos e insetos nas safras 2010 e 2011 sem diferenças de tratamento entre as variedades. Na tabela 3 podem ser observadas as características do vinhedo que deu origem as amostras coletadas para a produção dos vinhos

Tabela 3 - Características do vinhedo que originou as amostras coletadas.

Variedade	Porta enxerto	Plantio	Espaçamento (m)
Malbec	3309	set/05	1,2 X 3,0
Syrah	3309	set/05	1,2 X 3,0

O parreiral foi conduzido no sistema de espaladeira. Para ambas as variedades, a safra 2010 apresentou produtividade média em torno de 400 kg/ha e na safra 2011 cerca de 3700 kg/ha.

Em ambas as safras, para as duas variedades, a colheita foi realizada de forma aleatória dentro do vinhedo, realizada nas primeiras horas da manhã, transportadas em caixas plásticas com 20 kg até a Vinícola Velho Amâncio, para posterior vinificação.

3.2 Caracterizações meteorológicas das safras 2010 e 2011

As condições meteorológicas das safras 2010 e 2011 estão descritas a seguir na tabela 4.

Tabela 4 - Dados meteorológicos médios de janeiro e fevereiro dos anos de 2010 e 2011 para a cidade de Santa Maria, RS.

Ano	Mês	Precipitação (mm)	T máx. (°C)	T min. (°C)	Amplitude (°C)	Horas de sol
2010	Janeiro	405,9	30,08	20,59	9,49	211,5
	Fevereiro	124,7	31,72	22	9,72	187,4
2011	Janeiro	127,1	32,45	21,77	10,68	246,9
	Fevereiro	165,6	30,02	20,87	9,15	195,4

Fonte: Estação meteorológica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

3.3 Microvinificações

A figura 12 resume o fluxograma dos procedimentos efetuados durante as microvinificações. Imediatamente após a colheita, as uvas foram desengaçadas, esmagadas manualmente 3 kg para a formação do mosto inicial e posteriormente analisados quanto a °Brix e pH. As microvinificações foram feitas em duplicata, em recipientes transparentes de 5 L. O mosto foi sulfitado com 50 ppm ou 1,8 ml de SO₂ e uma hora após foi adicionada 0,2 g de levedura *Saccharomyces cerevisiae* marca Lafforte (Zymaflore) (previamente diluída em água aquecida a 40°C) por quilograma de mosto. Foi realizada chaptalização para 22° graus Brix quando necessário. Durante a maceração e a fermentação alcoólica os recipientes ficaram fechados batoque hidráulico, que permite a saída de gás carbônico produzido e reduz a entrada de oxigênio. A remontagem do mosto foi feita a cada 48 horas, no mesmo momento em que foram medidos °Brix e pH do mosto e coletadas as amostras do mosto em potes plásticos com tampa, que em seguida foram congelados para as análises descritas no item 3.4, para fins de acompanhamento da evolução da fermentação.

Ao final da maceração, a descuba foi realizada, sendo o mosto transferido para recipientes de vidro com capacidade de 2L, aonde foi conduzida a fermentação malolática, monitorada por cromatografia de papel conforme Daudt (1971). Após trinta dias, estes recipientes foram colocados em refrigeração a 3°C por cinco dias, para deposição de borras e tartaratos de potássio e em seguida trasfegados para recipientes de vidro de 750 ml, adicionados de 20 ppm de SO₂/ garrafa e posteriormente engarrafado para armazenamento ao abrigo de luz e calor.

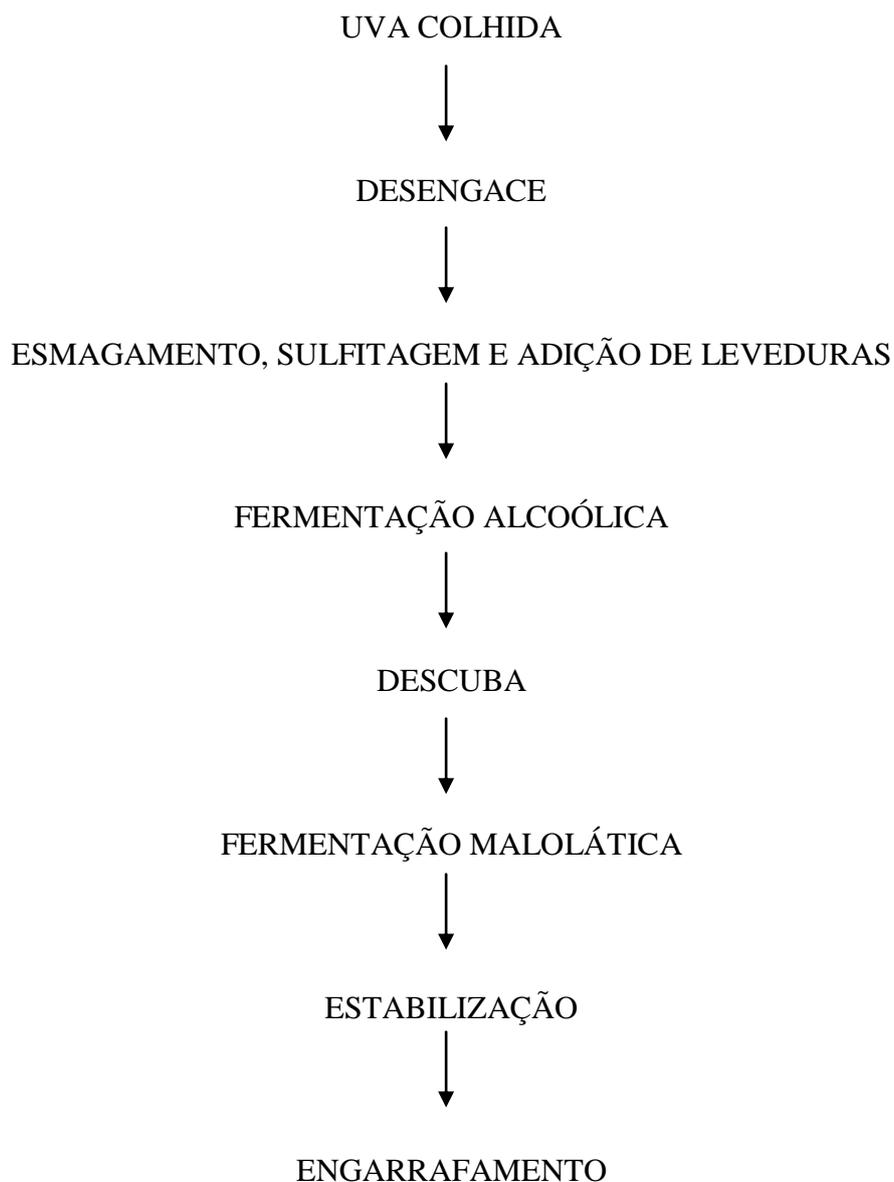


Figura 12 - Fluxograma da vinificação das uvas Malbec e Syrah para as safras 2010 e 2011.

3.3.1 Tratamentos

O experimento foi definido por um Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC). O número total de tratamentos foi de 24, com duas repetições, configurado por um fatorial $2 \times 2 \times 3 \times 2$ com falta de combinações, consistiu em colher duas variedades de uvas em diferentes safras e momentos e vinificar o mosto em distintos tempos de maceração. Os tratamentos configuraram-se das seguintes formas:

3.3.2 Safra 2010

Tabela 5 - Data de colheita e tempo de maceração para as variedades Malbec e Syrah. Safra 2010.

Data de colheita	Tempo de maceração (dias)
29/jan	Padrão (7)
	Longa (14)
05/fev	Padrão (7)
	Longa (14)

3.3.3 Safra 2011

Tabela 6 - Data de colheita e tempo de maceração para a variedade Malbec. Safra 2011.

Data de colheita	Tempo de maceração (dias)
26/jan	Padrão (7)
	Longa (14)
02/fev	Padrão (7)
	Longa (14)
11/fev	Padrão (7)
	Longa (14)

Tabela 7 - Data de colheita e tempo de maceração para a variedade Syrah. Safra 2011.

Data de colheita	Tempo de maceração (dias)
02/jan	Padrão (7)
	Longa (14)
09/fev	Padrão (7)
	Longa (14)
21/fev	Padrão (7)
	Longa (14)

3.4 Análises Físico-Químicas

As análises físico-químicas nos mostos e vinhos foram realizadas nas dependências da Vinícola Velho Amâncio, imediatamente após a coleta das amostras, segundo Amerine & Ough (1987). As determinações foram as seguintes:

- a) Grau Brix: a determinação de Sólidos Solúveis Totais foi feita por medida de densidade, com mostimetro de Brix.
- b) Acidez titulável: a determinação foi feita por titulometria de neutralização, utilizando NaOH, 0,1N, com ponto de viragem a pH 8,2. A acidez é expressa em gramas de ácido tartárico.L⁻¹
- c) pH: realizado diretamente das amostras de mosto, utilizando potenciômetro INSTRUTHERM PH-730.
- d) Álcool em volume: determinação feita por Ebuliômetro de Dujardin Salleron

As demais análises foram realizadas no NIDAL (Núcleo Integrado de Análises Laboratoriais), Departamento de Tecnologia de Alimento, CCR, UFSM, conforme as seguintes metodologias abaixo e descrita no anexo I, página 113:

- e) Polifenóis totais: método de Folin Ciocalteu, adaptado por Singleton e Rossi (1965). Resultado expresso em mg de Equivalente em Ácido Gálico (EAG). L⁻¹
- f) Antocianinas: método do branqueamento por bissulfito de Ribéreau-Gayon e Stonestreet (Amerine e Ough, 1987). Resultado expresso em mg de Malvidina.L⁻¹

$$\text{ANT (mg.L}^{-1}\text{)} = \Delta d1 \times 875$$

- g) Taninos: método da hidrólise ácida de Ribereau-Gayon et al., descrito por Zoecklein et al. (2001). Resultado expresso em g.L⁻¹

$$\text{TAN (g.L}^{-1}\text{)} = \Delta d1 \times 19,33$$

- h) Índice Polifenólico Total

$$\text{I280} = \text{OD (densidade ótica)} \times 100$$

As amostras do mosto coletadas em potes plásticos com tampa durante a maceração e anteriormente congeladas foram analisadas entre os meses de janeiro e agosto de 2011. As análises dos vinhos da safra 2010 foram realizadas 9 meses após seu engarrafamento no mês de janeiro de 2011. Já os vinhos da safra 2011 foram analisados 2 meses após engarrafados, em junho de 2011.

3.5 Análises Estatísticas

Os resultados das análises dos vinhos foram submetidos a análise de variância, comparação de médias pelo programa estatístico Assistat 7.6 Beta. Já para as curvas de extração os dados foram submetidos a análise de regressão linear simples e polinomial para investigar as alterações nas variáveis dependentes (polifenóis, antocianinas e taninos) em função do tempo de maceração (0 a 14 dias). Os parâmetros dos modelos de regressão foram estimados pelo procedimento REG do aplicativo SAS[®], sendo o coeficiente de determinação (r^2) expresso em relação à fonte tratamentos (regressão + falta de ajuste).

Em seguida, aplicou-se o teste da razão de verossimilhança com aproximação dada pela estatística F (Regazzi, 1999; Regazzi & Silva, 2004) com o intuito de verificar a igualdade dos parâmetros e a identidade dos modelos de regressão ajustados para os distintos anos e datas de colheita em cada variedade (Syrah e Malbec).

As hipóteses testadas foram:

$H_0^{(1)}: \beta_{01} = \dots = \beta_{0H}$, isto é, as “H” equações têm β_0 iguais;

$H_0^{(2)}: \beta_{11} = \dots = \beta_{1H}$, isto é, as “H” equações têm β_1 iguais;

$H_0^{(3)}: \beta_{21} = \dots = \beta_{2H}$, isto é, as “H” equações têm β_2 iguais;

$H_0^{(4)}: \beta_{01} = \dots = \beta_{0H}$ e $\beta_{11} = \dots = \beta_{1H}$, isto é, as “H” equações têm β_0 e β_1 iguais;

$H_0^{(5)}: \beta_{01} = \dots = \beta_{0H}$ e $\beta_{21} = \dots = \beta_{2H}$, isto é, as “H” equações têm β_0 e β_2 iguais;

$H_0^{(6)}: \beta_{11} = \dots = \beta_{1H}$ e $\beta_{21} = \dots = \beta_{2H}$, isto é, as “H” equações têm β_1 e β_2 iguais;

$H_0^{(7)}: \tilde{\theta}_1 = \dots = \tilde{\theta}_H$, isto é, as “H” equações são idênticas, em que $\tilde{\theta}_h = \begin{bmatrix} \beta_{0h} \\ \beta_{1h} \\ \beta_{2h} \end{bmatrix}$

À escolha/seleção do modelo apropriado baseou-se nos seguintes critérios: aquele que apresentasse maior valor calculado do coeficiente de determinação múltiplo (R^2); e, aquele que apresentasse menor valor calculado do critério preditivo conceitual de Mallows (Cp); critério de informação de Akaike (AIC); critério de informação Bayesiano de Sawa (BIC) e critério de informação Bayesiano de Schwarz (SBC).

As análises estatísticas foram realizadas no aplicativo SAS[®] *System for Windows*[™] versão 9.0 (SAS Institute Inc., Cary - NC, USA) ao nível de 5% de significância.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Polifenóis Totais

As figuras 13, 14, 15, 16, 17, 18 e tabelas 8, 9, 10 e 11 a seguir mostram a evolução das concentrações dos polifenóis totais durante macerações de quatorze dias, para as variedades Malbec e Syrah colhidas em datas diferentes para as safras 2010 e 2011. As macerações padrão (7 dias) seguem o mesmo perfil de extração até o sétimo dia das macerações longas (14 dias).

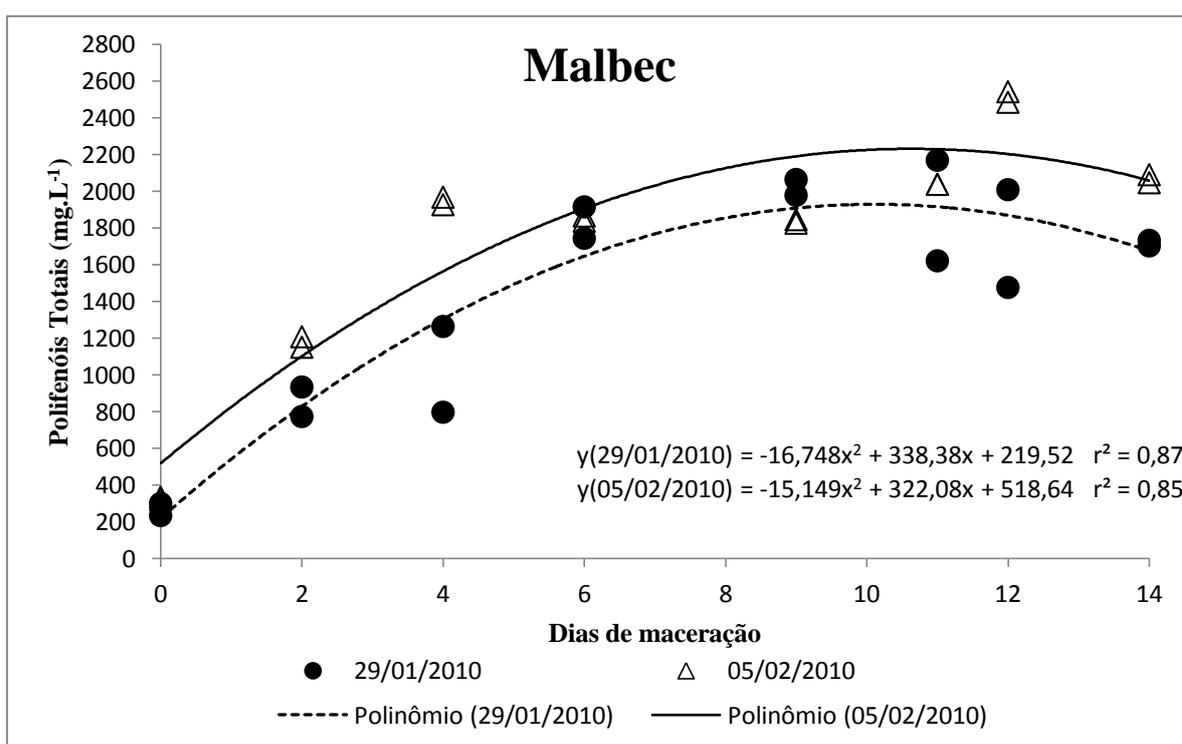


Figura 13 - Evolução dos Polifenóis Totais durante a fermentação do mosto da variedade Malbec durante quatorze dias colhidas em duas datas diferentes. Safra 2010.

Tabela 8 - Concentração média de polifenóis totais (mg.L⁻¹) no mosto da variedade Malbec colhidas em duas datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2010.

Data de colheita	Tempo de maceração (dias)	Inicial	Máximo	Descuba	Máximo-Descuba
29/jan	7	264,74	1723,54	1528,95	-11%
	14	268,82	2022,12	1718,83	-15%
05/fev	7	365,21	2380,82	2009,39	-15%
	14	329,92	2514,15	2069,38	-18%

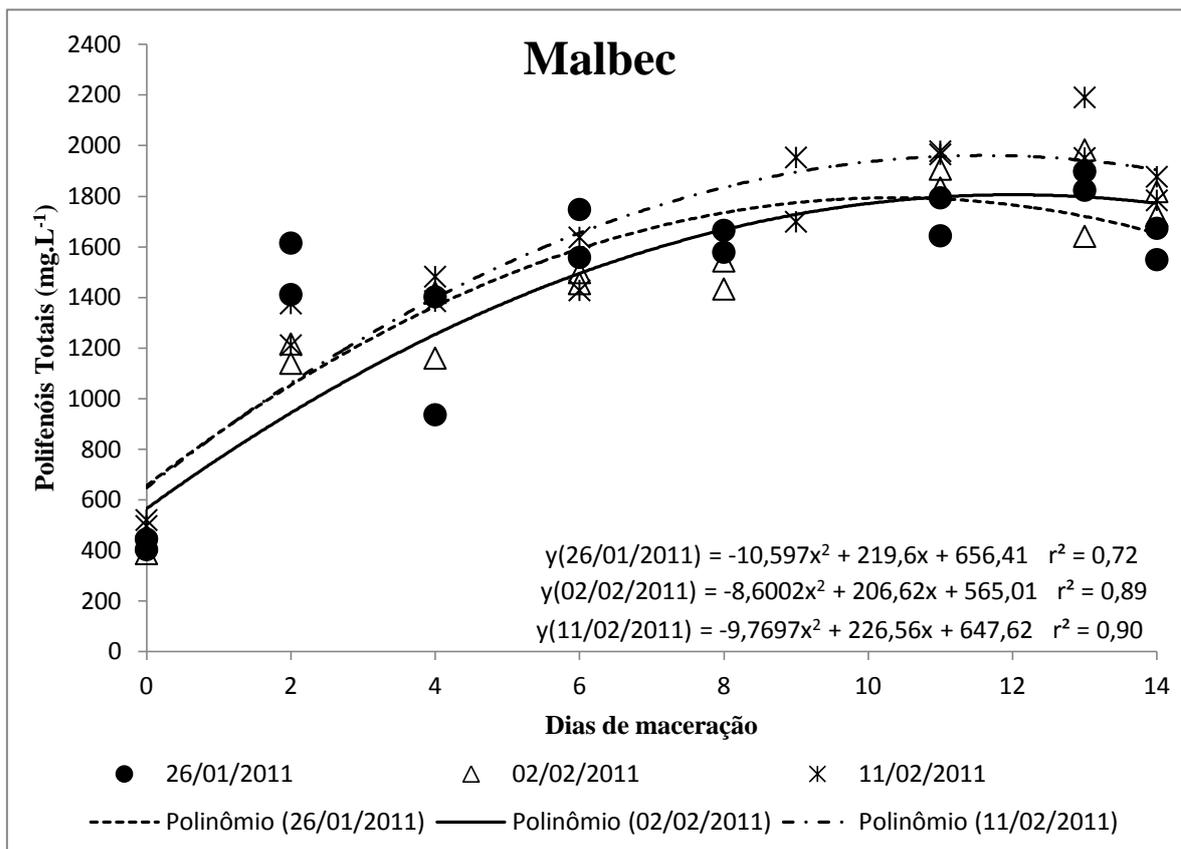


Figura 14 - Evolução dos Polifenóis Totais durante a fermentação do mosto da variedade Malbec durante quatorze dias colhidas em três datas diferentes. Safra 2011.

Tabela 9 - Concentração média de polifenóis totais (mg.L⁻¹) no mosto da variedade Malbec colhidas em três datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2011.

Data de colheita	Tempo de maceração (dias)	Inicial	Máximo	Descuba	Máximo-Descuba
26/jan	7	408,85	1526,55	1356,30	-11%
	14	426,93	1860,20	1610,62	-13%
02/fev	7	375,82	1339,35	1310,35	-2%
	14	404,20	1906,20	1817,70	-5%
11/fev	7	490,32	1516,57	1497,39	-2%
	14	507,44	2070,14	1829,66	-11%

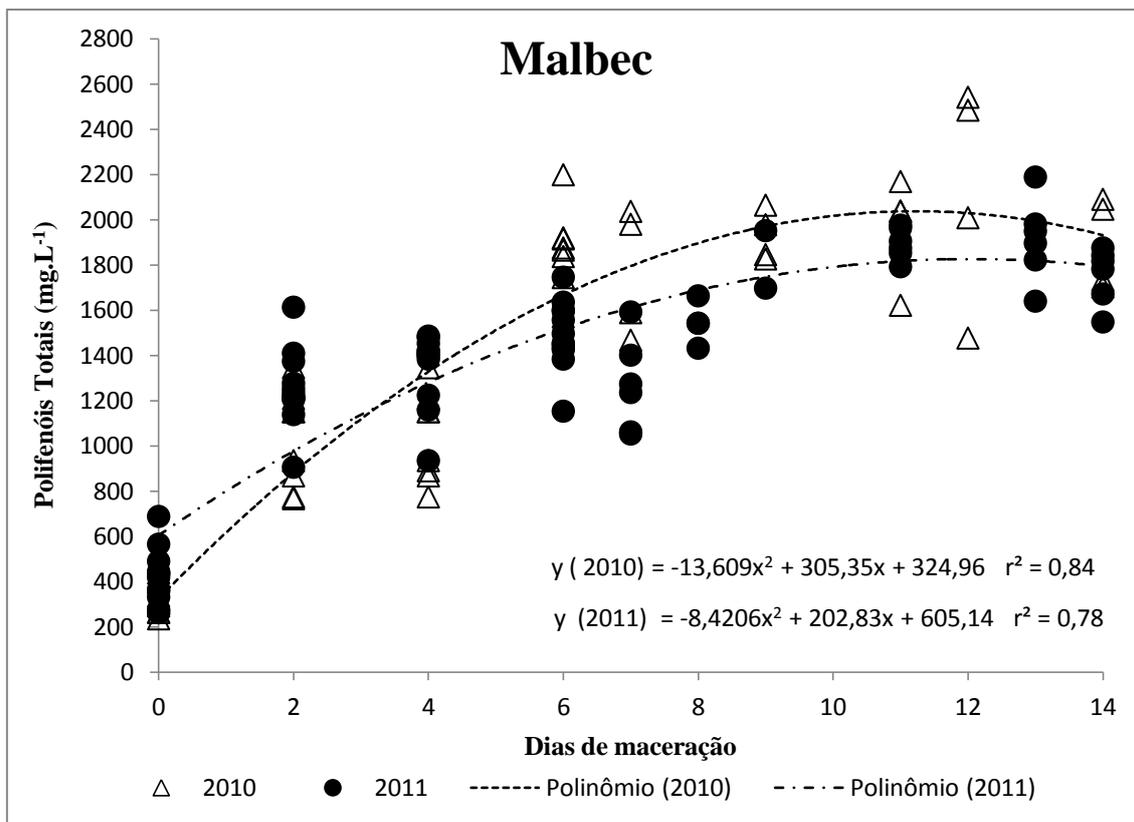


Figura 15 - Evolução dos Polifenóis Totais durante a fermentação do mosto da variedade Malbec para as safras 2010 e 2011.

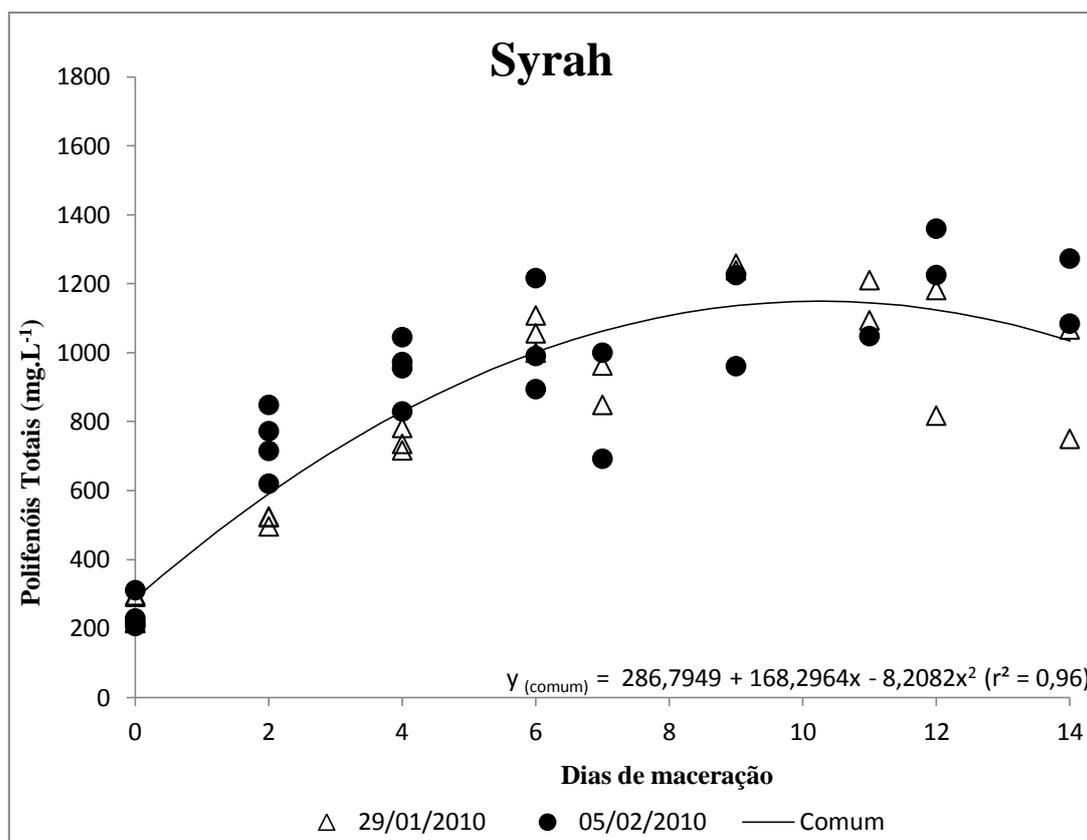


Figura 16 - Evolução dos Polifenóis Totais durante a fermentação do mosto da variedade Syrah durante quatorze dias colhidas em duas datas diferentes. Safra 2010.

Tabela 10 - Concentração média de polifenóis totais (mg.L^{-1}) no mosto da variedade Syrah colhidas em duas datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2010.

Data de colheita	Tempo de maceração (dias)	Inicial	Máximo	Descuba	Máximo-Descuba
29/jan	7	235,35	1056,56	906,02	-14%
	14	217,8	1248,88	909,16	-27%
05/fev	7	270,28	1009,32	846,51	-16%
	14	211,56	1292,80	1179,00	-9%

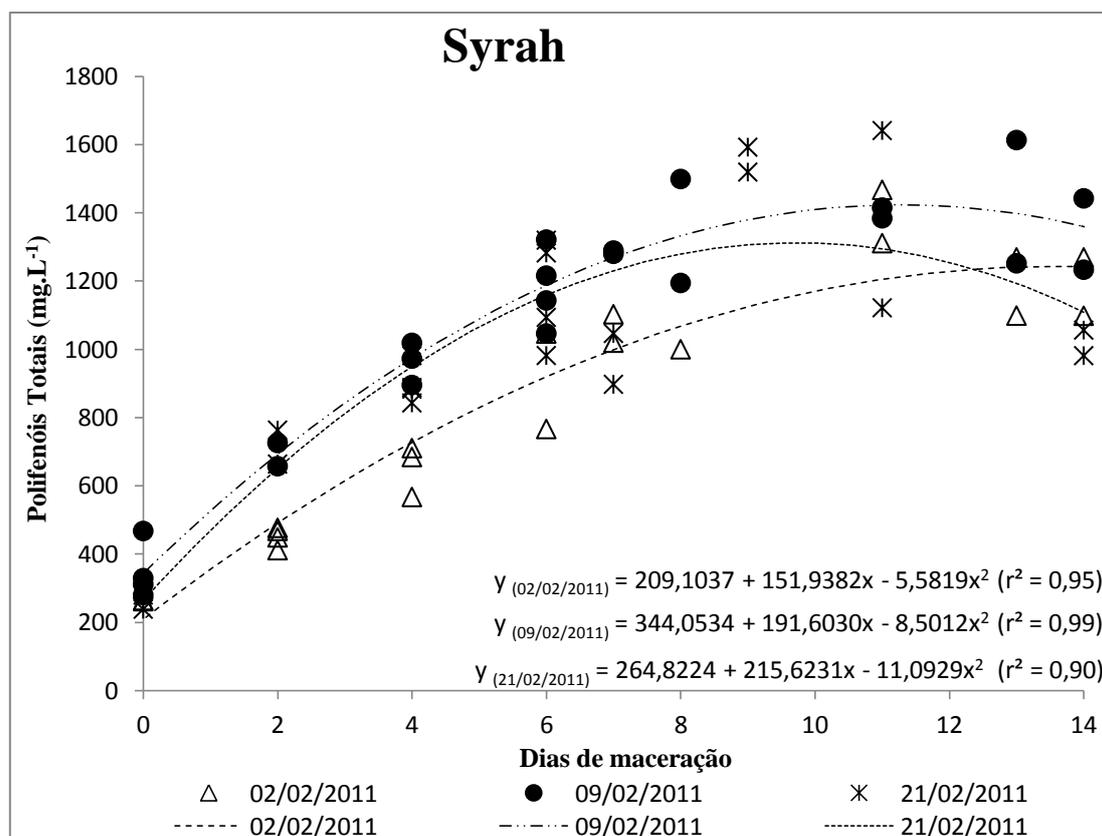


Figura 17 - Evolução dos Polifenóis Totais durante a fermentação do mosto da variedade Syrah durante quatorze dias colhidas em três datas diferentes. Safra 2011.

Tabela 11 - Concentração média de polifenóis totais (mg.L⁻¹) no mosto da variedade Syrah, colhidas em três datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2011.

Data de colheita	Tempo de maceração (dias)	Inicial	Máximo	Descuba	Máximo-Descuba
02/fev	7	265,4	1061,79	1061,79	0%
	14	280,09	1389,92	1184,80	-15%
09/fev	7	374,35	1285,32	1285,32	0%
	14	320,87	1433,25	1246,00	-13%
21/fev	7	286,38	1094,27	972,57	-11%
	14	270,26	1556,58	1019,51	-34%

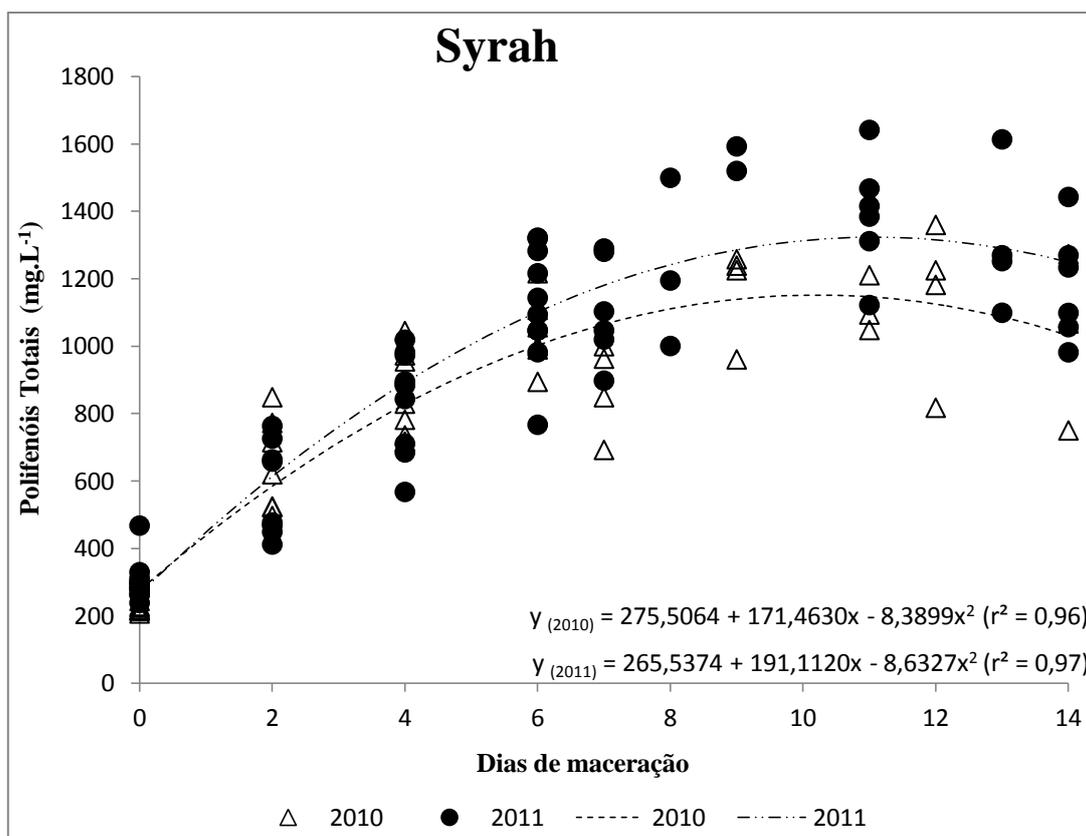


Figura 18 - Evolução dos Polifenóis Totais durante a fermentação do mosto da variedade Syrah para as safras 2010 e 2011.

Os tintos são vinhos de maceração e é durante esta etapa que se devem ajustar as proporções relativas de antocianinas, taninos e suas possíveis combinações, a fim de obter uma boa evolução do conteúdo dos polifenóis totais para o vinho (GLORIES, 1984). As concentrações de polifenóis totais nas uvas e as condições da maturação fenólica no momento da colheita são de fundamental importância para o sucesso durante a maceração. Segundo Guerra (2003), a extratibilidade das antocianinas e o teor de taninos das cascas (que conferem qualidade ao vinho) é tanto maior quanto mais avançada estiver a maturação das bagas de uva.

Os resultados obtidos nas macerações mostraram um comportamento padrão similar ao perfil de extração, independente da variedade, do ano e do momento de colheita. Para as macerações padrão (7 dias) constatou-se uma elevação gradual e constante desde o momento inicial da maceração até o momento da descuba para ambas as variedades nas duas safras. Já para as macerações longas, as concentrações aumentaram a partir do primeiro dia de maceração, alcançando um valor máximo e posteriormente estabilizando ou diminuindo. Estes resultados ratificam Ribéreau-Gayon (1982), onde cita que a extração dos compostos fenólicos ao longo do tempo de fermentação segue um modelo de curva logarítmica. Vila et al (2003) acompanharam a extração de compostos fenólicos durante a maceração das variedades Malbec e Cabernet Sauvignon, e verificou um aumento inicial acentuado até o oitavo dia, um posterior valor máximo entre os dias 11 e 12 e por fim o decréscimo destas concentrações até o vigésimo dia. Diniz et al (2010) trabalhando com a variedade Syrah em três diferentes tempos de maceração (4, 8 e 12 dias) em Petrolina, Pernambuco, verificaram que as maiores concentrações de polifenóis foram encontradas nas macerações de 8 e 12 dias.

Os valores máximos dos polifenóis extraídos durante a maceração coincidiram com o decréscimo da densidade no mosto durante o processo, ou seja, à medida que os açúcares presentes no mosto foram sendo desdobrados durante a fermentação e a concentração de álcool no meio evoluiu, os teores de polifenóis aumentaram. A presença de etanol no meio induz a extração seletiva das antocianinas e dos taninos das sementes e cascas (GONZALES-NEVEZ et al, 2008). No ambiente em que se desenvolve a fermentação e a maceração, gradativamente o meio começa a se transformar em uma solução aquoso-ácido-alcoólico, facilitando assim a extração dos fenóis das células. Ribéreau-Gayon (1970) acompanhou a evolução dos principais compostos fenólicos em função da duração da maceração por 50 dias e verificou que as concentrações máximas das antocianinas foram extraídas entre os dias 8 e 10. Já os

taninos, aumentaram lentamente e gradativamente até o último dia. Sendo assim, as macerações longas, apresentaram seus picos de extração dos polifenóis após o sétimo dia, visto que estes são formados por compostos, como os taninos, que são dependentes da concentração de álcool no meio e tem alta afinidade com as membranas celulares. Estes fatos justificariam um tempo de maceração superior a 7 dias, para fins de extrair maiores concentrações de compostos fenólicos.

Em relação às variedades, as concentrações de polifenóis durante a maceração foram distintas. A incidência dos fatores genéticos da uva determina que cada variedade tenha um potencial enológico característico (ROSON & MOUTOUNET, 1992; GONZÁLEZ-NEVES et al, 2004). Quando se compara as concentrações máximas encontradas durante as macerações nas diferentes safras e para as duas variedades conforme as tabelas 8, 9, 10 e 11, pode-se verificar algumas diferenças. Para a variedade Malbec, a concentração máxima para a safra 2010 foi de 2514,14 e 2070,14 mg.L⁻¹ para a safra 2011. Quanto a variedade Syrah, os valores máximos foram de 1292,8 e 1556,5 mg.L⁻¹ para a safra 2010 e 2011 respectivamente. A diferença dos maiores valores extraídos de polifenóis totais durante a maceração para as duas variedades chegou a ser 38 % superior para a variedade Malbec (tabelas 8 e 11) mostrando assim hipoteticamente o seu maior potencial de sintetização e extração de compostos fenólicos.

Porém, ao mesmo tempo em que alguns fatores contribuem para a extração, outros contribuem para as perdas. A queda ou estabilização nas concentrações dos compostos fenólicos foi uma das características comuns dos perfis de extração durante a maceração para as duas variedades e para ambas as safras. Este fenômeno foi mais acentuado para as macerações longas. O momento de retirada das amostras possibilitou entrada de oxigênio à microatmosfera de fermentação; e como a fermentação já havia acabado, diminuindo assim a produção de gás carbônico, isto pode ter contribuído para uma oxidação dos compostos fenólicos. Frações de oxigênio são muito importantes no processo conhecido como “oxidação de compostos fenólicos”. Essa oxidação provoca modificações na cor e na formação de substâncias ásperas e amargas (PEYNAUD, 1989). Porém, o que aconteceu não foi necessariamente prejudicial, visto que as macerações longas no momento da descuba apresentavam concentrações de polifenóis totais ainda assim superiores em relação às macerações padrão.

Quanto à relação entre momentos de colheita e tempo de maceração, as concentrações máximas de polifenóis totais durante a extração, para as safras 2010 e

2011 e para ambas as variedades, foram observadas em uvas colhidas mais tardiamente e submetidas a macerações longas. As análises estatísticas para a variedade Syrah deixam claras as diferenças entre os momentos de colheita, principalmente para a safra 2011, devido às boas condições meteorológicas para a maturação. Os Testes de Identidade descritos no item 3.5 para verificar as diferenças entre os perfis de extração permitem dizer que a data de colheita influenciou nas concentrações extraídas durante a maceração e conseqüentemente no vinho. Pode se observar na figura 17 que a curva para a primeira data de colheita apresenta concentrações inferiores à segunda data, e esta por sua vez inferior à colheita mais tardia, ou seja, além da acumulação destes compostos durante a maturação, a extratibilidade destes compostos durante a maceração também é maior nas uvas colhidas mais tardiamente. Já para a safra 2010, esta diferenciação não foi definida estatisticamente, sendo possível usar somente um modelo comum de extração dos compostos fenólicos (figura 16), principalmente devido às condições meteorológicas inadequadas durante a maturação. Para a variedade Malbec os perfis de extração tanto para a safra 2010 quanto para a 2011, demonstram que a permanência da uva no campo até data de colheita mais tardia para ambos os anos proporcionou maiores concentrações de polifenóis totais durante a maceração de 14 dias. Os Testes de Identidades demonstraram diferenças estatísticas entre os perfis de extração para a variedade Malbec, tanto para a safra 2010 quanto para a safra 2011, mostrando que a colheita mais tardia em ambos os anos possibilitou maior extratibilidade de compostos fenólicos.

Estes resultados confirmam o pensamento de alguns autores, de que a acumulação de antocianinas e taninos na uva atinge valores máximos perto da maturação industrial, coincidindo com a degradação das células das membranas, o que facilita a extração de antocianinas e taninos das cascas. Ribéreau-Gayon et al (2006) citam que os valores da maturidade celular e da maturidade das sementes devem sofrer decréscimos durante a maturação, resultando assim em maior extratibilidade das antocianinas e dos taninos das cascas.

Os taninos das sementes, por outro lado, diminuem gradualmente sua extratibilidade com o amadurecimento, por aumento do seu grau de polimerização (SAINT-CRICQ et al., 1998; DI STÉFANO et al., 2000; GONZÁLEZ-NEVES et al., 2002). Em geral, pode ser afirmado, que o conteúdo de fenóis nos vinhos aumenta com o aumento do tempo de maceração (IDE et al, 1993). Por isso, deve-se observar o fato de que maior quantidade de polifenóis totais, não reflete necessariamente em qualidade

para o vinho. Para Manfroi & Giovaninni (2009) as substâncias desagradáveis são mais abundantes nos tecidos das uvas de baixa qualidade. Sendo assim, a condução da maceração necessita ser seletiva, para serem extraídos apenas constituintes dotados de bom aroma e sabor. A maceração da variedade Malbec da safra 2010 apresentou um valor máximo de extração 17% maior do que a da safra 2011, conforme figura 15. Isto induz a pensar que a maior concentração máxima extraída para a safra 2010 pode ser atribuída a polifenóis de baixa qualidade para o vinho, como taninos das sementes, tendo em vista as condições de maturação fenólica no momento da colheita proporcionada a esta uva. Neste sentido, entende-se a possibilidade de extrações mais longas para uvas obtidas em vindimas de alta qualidade, para fins de extração de compostos fenólicos, como os taninos polimerizados das sementes que vão conferir riqueza tânica e maior possibilidade de envelhecimento.

Já para as uvas com qualidade inferior como as da safra 2010, que possuem uma maior quantidade de taninos monoméricos nas sementes, a extração é maior com poucos dias de maceração. Neste sentido, o contato muito prolongado de sementes imaturas pode conferir amargor ao vinho. Obradovic (2006) cita que taninos com poucos (menos que três) monômeros são predominantemente amargos e contribuem para a dureza dos taninos. Segundo os resultados encontrados, as uvas obtidas na safra 2010 tiveram condições meteorológicas desfavoráveis, em relação à safra 2011. Na figura 18 pode-se ver que os Testes de Identidade dos modelos foram diferentes, mostrando estatisticamente que a safra 2011 apresentou maiores valores extraídos durante as macerações que a safra 2010. O maior índice pluviométrico e a menor insolação proporcionaram más condições para a maturação fenólica e extratibilidade, resultados estes que se mostram nos valores máximos extraídos durante a maceração longa e nos vinhos resultantes. Além dos valores, a qualidade dos taninos extraídos na safra 2010 pode ter sido inferior aos da safra 2011. Sendo assim, os vinhos da safra 2010, produtos de uvas de possíveis qualidades fenólicas inferiores, deveriam ser submetidas a macerações mais curtas, evitando assim maior extração de substâncias desagradáveis, e destinados ao consumo corrente, sem potencial de envelhecimento.

Um aspecto que poderia ter contribuído para a maior extração de compostos fenólicos durante a maceração seria a utilização de remontagens mais frequentes ao invés das remontagens a cada 48 horas como foi feita em ambas as safras. Este fato deve ser investigado em trabalhos futuros, pois segundo Peynaud (1989), a difusão das massas pode ser assegurada pelos movimentos internos, mas sobre tudo, pela circulação

do vinho através da remontagem, o que renova várias vezes o líquido em contato com as cascas e as sementes.

Após a descuba, os bagaços sofreram prensagens, com o objetivo de extrair os compostos fenólicos que ainda estavam intimamente aderidos às cascas. Os vinhos da safra 2011, para ambas as variedades apresentaram concentrações maiores de polifenóis totais em relação ao momento final da maceração. Este fato foi devido a adição do vinho de prensa ao vinho principal. Neste momento, em que foi extraído o vinho de prensa uma grande quantidade de compostos fenólicos foi extraída, aumentando assim as concentrações nos vinhos, como será visto posteriormente nos itens 4.4 e 4.5. Segundo Manfroi & Giovaninni (2009) geralmente obtém-se dois tipos de vinho de prensa. Um representa aproximadamente 70% do volume e é obtido através de uma prensa suave, devido a fácil extração, sendo um vinho de alta qualidade. O outro representa 30%, mas é de qualidade inferior, pelo fato da prensagem utilizada ser mais agressiva e assim extrair em altas concentrações os compostos que conferem amargor e adstringência.

A utilização de vinhos de prensa de certa forma é importante pelo fato de agregar carga fenólica e estrutura de vinhos muito leves, que se bem manejadas justificariam seu uso. Uvas de boa maturação como as da safra 2011, ao sofrerem uma prensagem do bagaço após final de maceração, valorizam ainda mais o vinho já produzido, pelo fato de extrair compostos fenólicos de boa qualidade presente nas cascas e não extraídos durante a maceração. Peynaud (1989) cita que se a uva é de boa variedade e produzida em zonas de vinhos finos, a primeira prensagem é rica em elementos aromáticos, em taninos nobres e sua inclusão é indispensável. Por outro lado, se a uva é de variedade corrente, predomina o caráter herbáceo e a adstringência ruim. Neste caso, o vinho de prensa quase sempre é descartado. Ribéreau-Gayon (1998) comparou a composição fenólica dos vinhos de gota e de prensa. A concentração de polifenóis totais foi de 35 e 68 no vinho de gota e de prensa respectivamente (valores em índice de permanganato).

4.2 Antocianinas

As figuras 19, 20, 21, 22, 23, 24 e tabelas 12, 13, 14 e 15 a seguir mostram a evolução das concentrações das antocianinas durante macerações de quatorze dias, para as variedades Malbec e Syrah colhidas em datas diferentes para as safras 2010 e 2011. As macerações padrão (7 dias) seguem o mesmo perfil de extração das macerações longas (14 dias) até o sétimo dia.

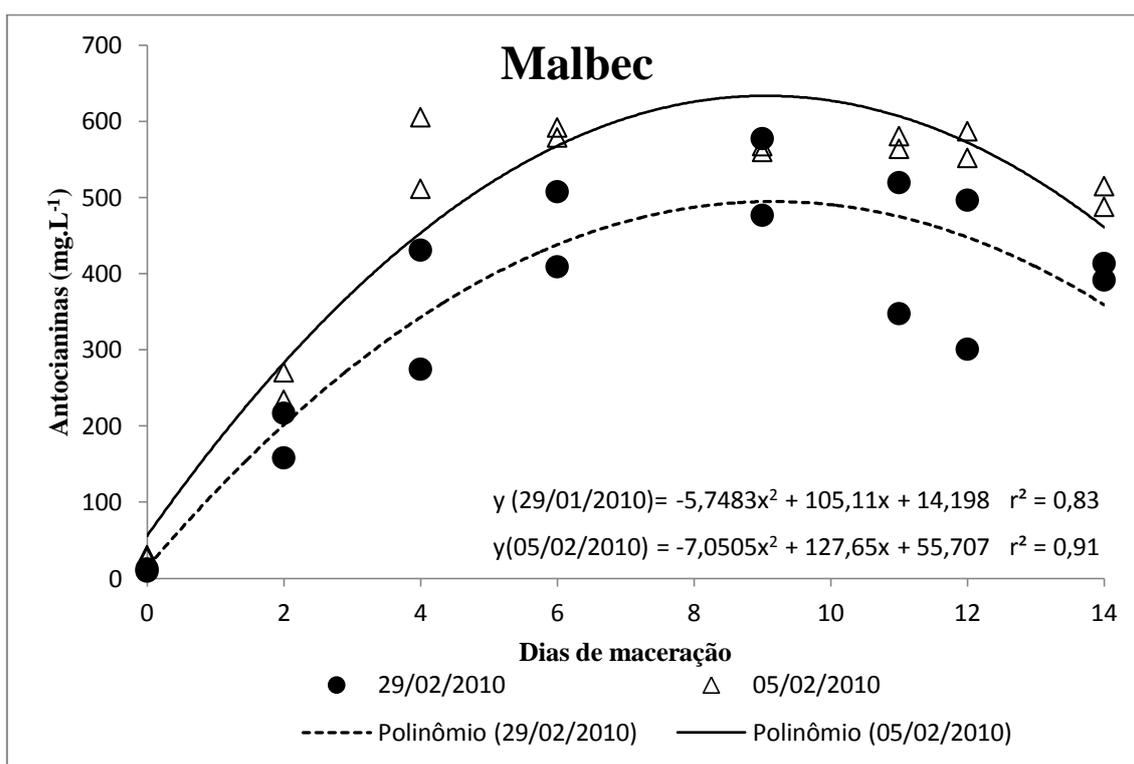


Figura 19 - Evolução das antocianinas totais durante a fermentação do mosto da variedade Malbec durante quatorze dias, colhidas em duas datas diferentes. Safra 2010.

Tabela 12 - Concentração média de antocianinas (mg.L⁻¹) no mosto variedade Malbec colhidas em duas datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2010.

Data de colheita	Tempo de maceração (dias)	Inicial	Máximo	Descuba	Máximo-Descuba
29/jan	7	7,59	514,47	432,25	-16%
	14	11,09	527,19	413,58	-21%
05/fev	7	19,69	657	629,10	-6%
	14	29,03	585,82	501,50	-15%

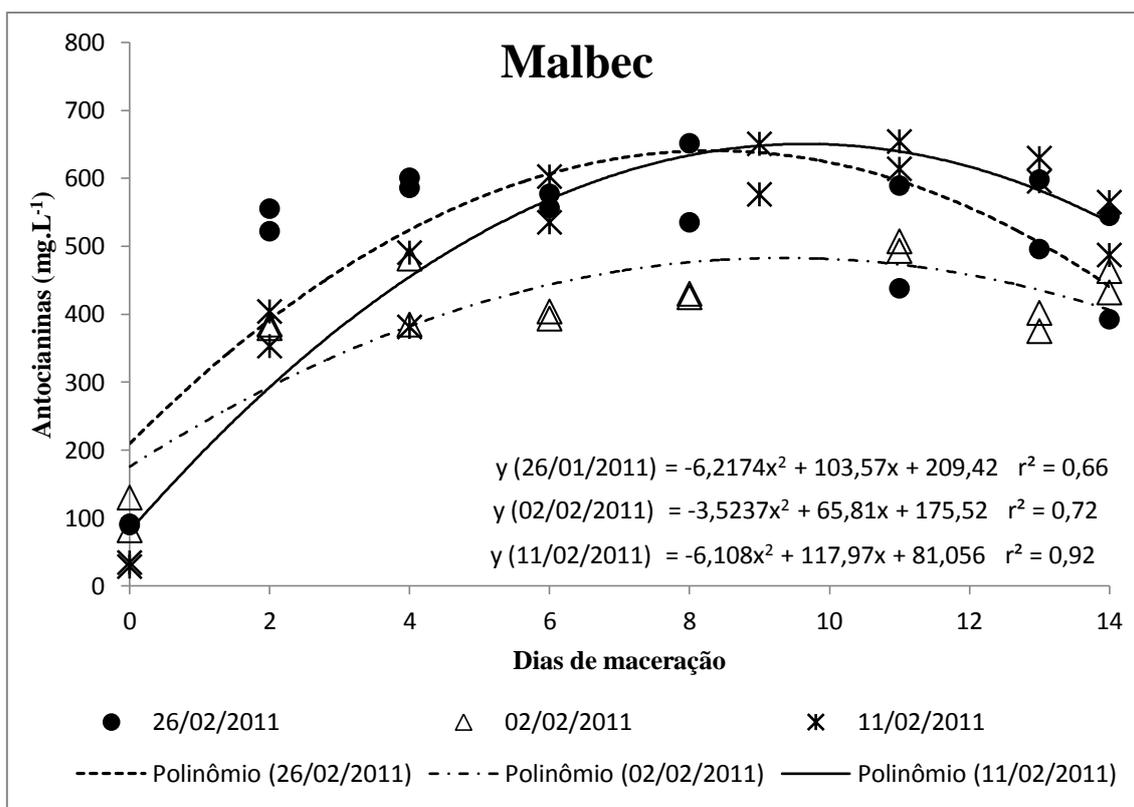


Figura 20 - Evolução das antocianinas totais durante a fermentação do mosto da variedade Malbec durante quatorze dias colhidas em três datas diferentes. Safra 2011.

Tabela 13 - Concentração média de antocianinas (mg.L⁻¹) no mosto variedade Malbec colhidas em três datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2011.

Data de colheita	Tempo de maceração (dias)	Inicial	Máximo	Descuba	Máximo-Descuba
26/jan	7	95,81	535,06	405,94	-24%
	14	91,87	593,69	469,00	-21%
02/fev	7	112,4	446,25	408,62	-8%
	14	106,31	507,5	463,75	-8%
11/fev	7	36,75	573,12	510,25	-11%
	14	32,31	634,38	526,31	-17%

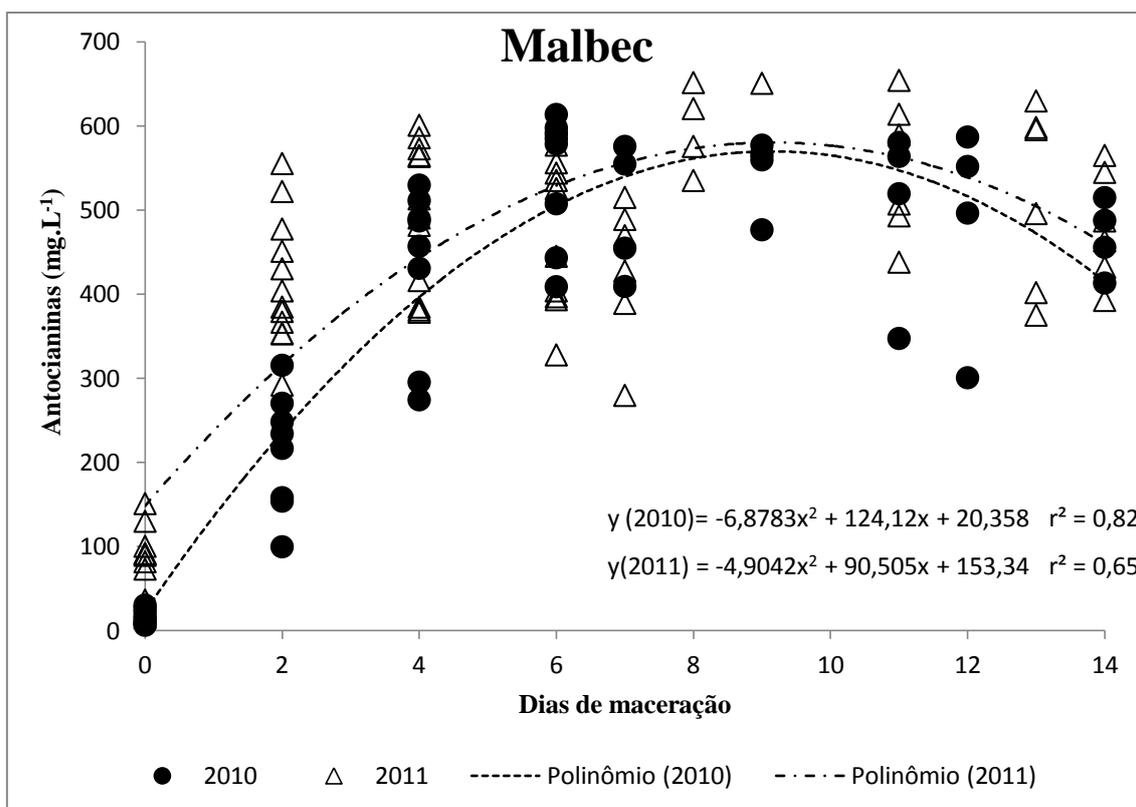


Figura 21 - Evolução das antocianinas totais durante a fermentação do mosto da variedade Malbec durante quatorze dias colhidas em duas safras diferentes. Safra 2010 e 2011.

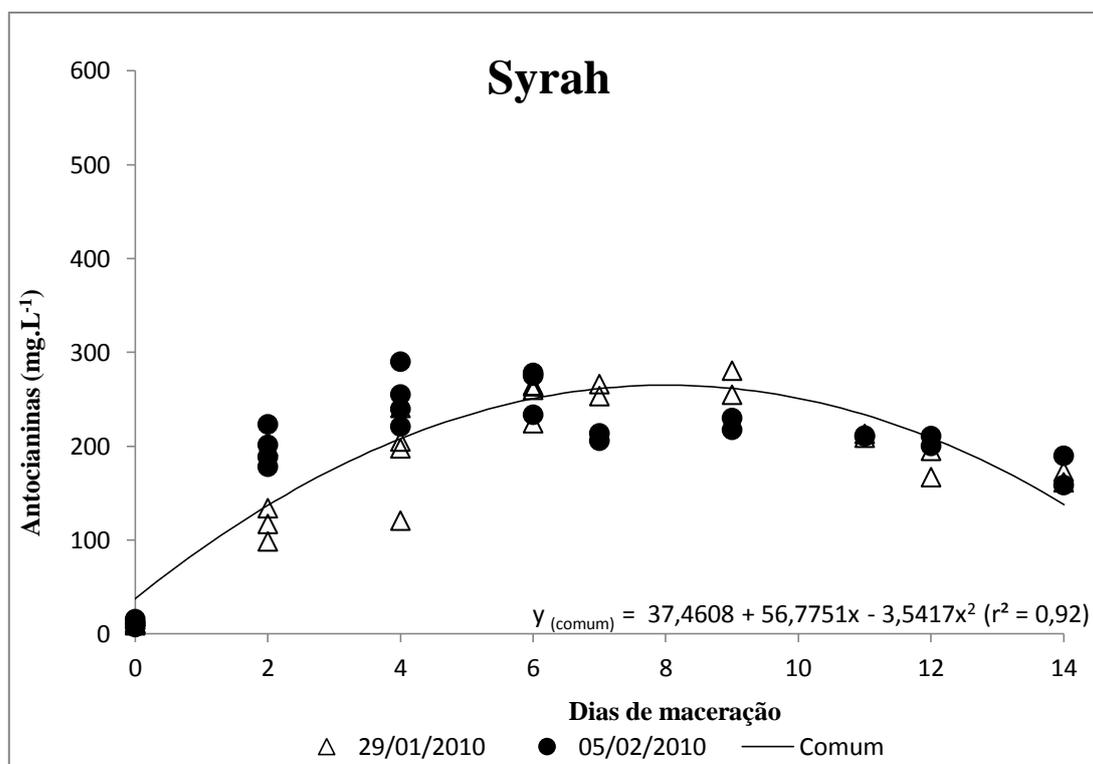


Figura 22 - Evolução das antocianinas totais durante a fermentação do mosto da variedade Syrah durante quatorze dias colhidas em duas datas diferentes. Safra 2010.

Tabela 14 - Concentração média de antocianinas (mg.L⁻¹) no mosto variedade Syrah colhidas em duas datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2010.

Data de colheita	Tempo de maceração (dias)	Inicial	Máximo	Descuba	Máximo-Descuba
29/jan	7	9,62	262,07	259,88	-1%
	14	11,67	267,75	167,27	-37%
05/fev	7	15,75	247,48	209,86	-15%
	14	9,33	278,25	174,28	-37%

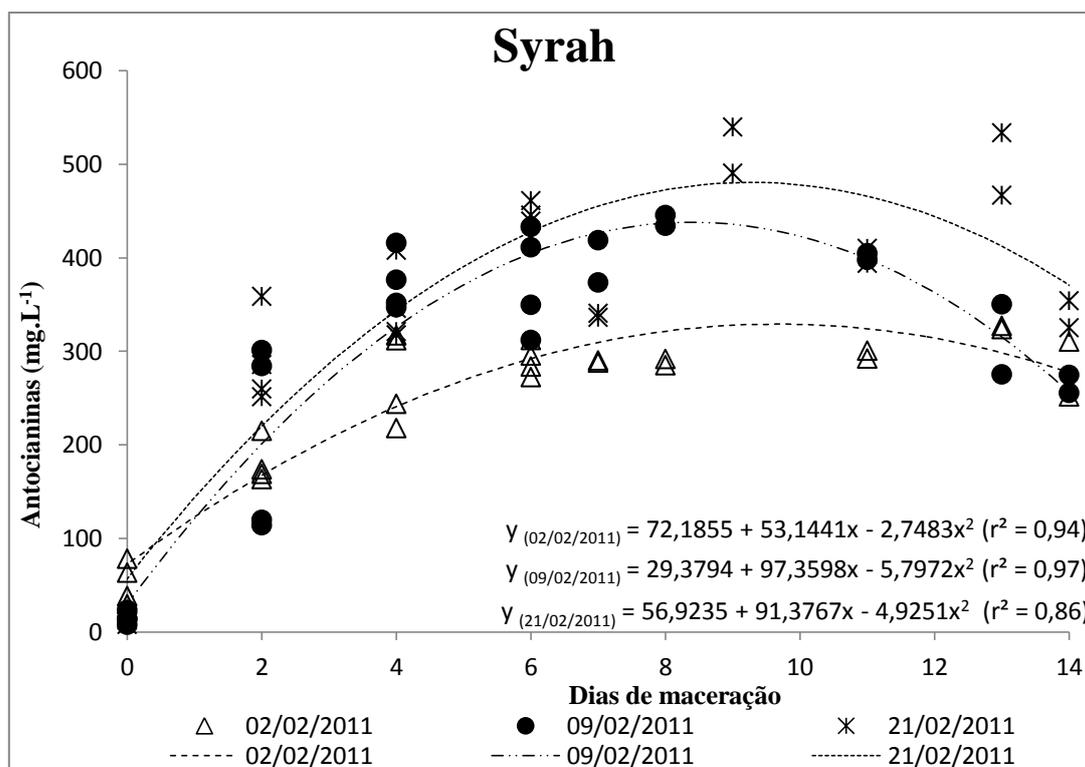


Figura 23 - Evolução das antocianinas totais durante a fermentação do mosto da variedade Syrah durante quatorze dias colhidas em três datas diferentes. Safra 2011.

Tabela 15 - Concentração média de antocianinas (mg.L⁻¹) no mosto variedade Syrah colhidas em três datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2011.

Data de colheita	Tempo de maceração (dias)	Inicial	Máximo	Descuba	Máximo-Descuba
02/fev	7	46,67	314,71	289,34	-8%
	14	58,48	325,79	281,32	-13%
09/fev	7	10,8	396,53	396,53	0%
	14	18,96	440,27	265,42	-39%
21/fev	7	14,15	441,49	435,80	-1%
	14	10,8	515,53	405,65	-21%

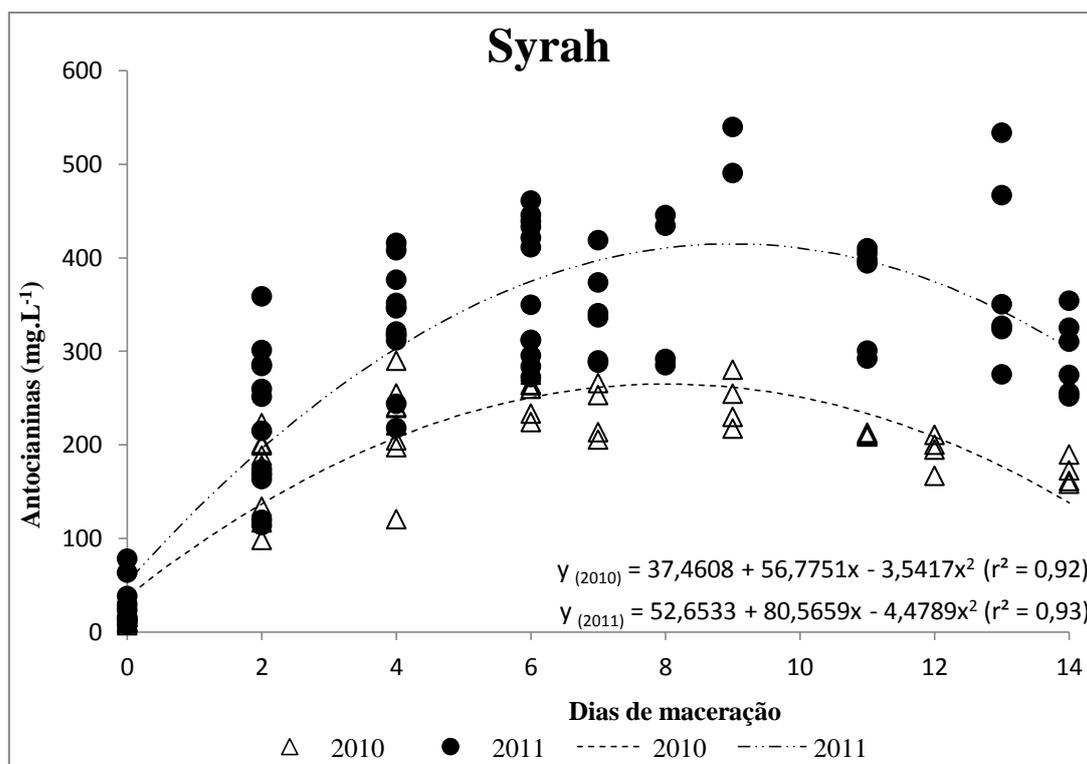


Figura 24 - Evolução das antocianinas totais durante a fermentação do mosto da variedade Syrah durante quatorze dias colhidas em duas safras diferentes. Safra 2010 e 2011.

Segundo Ribéreau-Gayon et al (2006), os fenômenos que regulam maceração são: extração e dissolução dos componentes da uva, difusão das substâncias extraídas, reações das substâncias extraídas e modificação das substâncias extraídas. O acompanhamento da extração das antocianinas durante o processo de maceração possibilitou uma observação mais detalhada da evolução da concentração deste composto à medida que a fermentação se desenvolve e vai transformando a composição do meio pelo aumento da quantidade de etanol produzido, precipitação das leveduras e sujidades, redução da concentração de gás carbônico na micro-atmosfera de vinificação e conseqüente entrada de oxigênio. O comportamento acompanhado nos resultados dos perfis de extração são normais durante o processo de extração segundo a literatura e muito parecido com a forma dos compostos fenólicos totais para as mesmas vinificações.

Os perfis de extração de antocianinas foram muito similares para ambas as variedades, nas duas safras. De maneira geral a característica principal foi que a extração ocorreu rapidamente nos primeiros dias, alcançando um valor máximo, entre o quinto e o sétimo dia. Já para as macerações longas (14 dias) mostrada nas figuras 19, 20, 21, 22, 23, 24, o comportamento de extração foi parecido, extraíndo uma grande quantidade nos primeiros 6 dias, onde, após atingir a concentração máxima de extração, os valores estabilizaram e decaíram de forma pronunciada. Ao verificar que durante a maceração as concentrações de antocianinas evoluem desta forma, o manejo do tempo de maceração durante a vinificação tem grande importância sobre a extração e manutenção destes pigmentos presentes nas cascas das uvas e que darão o potencial de cor aos vinhos.

Segundo Hrazdina e Jensen (1992) as antocianinas são produzidas no retículo endoplasmático e armazenadas dentro dos vacúolos das células. Para Vila et al (2003), a rapidez com que as antocianinas são extraídas se deve a sua alta disponibilidade, pois estão localizadas no suco celular. Além da localização, a alta afinidade com a água contribui para a grande extração. As antocianinas são compostos facilmente solubilizados em água e dissolvidos desde o começo da maceração, independente da concentração de etanol no meio (GONZALES-NEVEZ et al, 2008). Os dados encontrados neste trabalho entram em acordo com a literatura, a medida que houve um grande aumento nas concentrações de antocianinas logo nos primeiros dias de maceração até atingir seu valor máximo. Romero-Cascales et al (2005) acompanhou a

extração das antocianinas das uvas para o vinho durante 16 dias de maceração e concluiu que as maiores extrações se deram entre os dias 3 e 7.

Em relação ao momento da colheita para a safra 2010 da variedade Malbec, os valores máximos das concentrações de antocianinas foram maiores na colheita mais tardia, que incrementou valores de 22% e 10% para as macerações de sete e quatorze dias respectivamente, em relação a primeira colheita. Em relação a variedade Syrah, estas diferenças foram pequenas. Já para a safra 2011, que apresentou melhores condições meteorológicas para a maturação e conseqüentemente acumulação das antocianinas nas bagas, tanto para variedade Malbec, como para Syrah, as concentrações máximas extraídas durante as macerações padrões (7 dias) e longas (14 dias), foram verificadas nas colheitas mais tardias, conforme tabela 13 e 15. A diferença da maior concentração extraída de antocianinas foi 37% superior para a colheita mais tardia em relação a primeira colheita, na variedade Syrah. Já na variedade Malbec este valor foi de 7%. Acredita-se que fatores como a ocorrência de precipitações ao redor de 32 mm dois dias antes da última colheita da variedade Malbec e também a possibilidade da Syrah ter permanecido 10 dias a mais no campo, agora sem precipitações, possibilitou maior acúmulo e concentração destes compostos.

Em geral, os valores máximos das concentrações foram encontrados nas macerações longas. Porém, não são os valores máximos de extração os únicos que condicionarão a quantidade de antocianinas que passará para o produto final. Os resultados acompanhados nestas extrações mostram claramente um decréscimo nos valores logo após atingir os valores máximos. Esses compostos durante a maceração sofrem influências químicas e físicas muito grandes. Segundo Fulcrand et al (2004), numerosas reações de flavonóides ocorrem durante a vinificação e envelhecimento, produzindo uma enorme variedade de produtos incolores e pigmentos. Estas reações dependem de muitos fatores e contribuem para perdas e estabilização das antocianinas no vinho. Uma fração importante das antocianinas extraída das cascas é adsorvida pelas leveduras e precipitadas nas borras (DI STEFANO & CIOL, 1983). Outra parte pode sofrer com reações de hidrólises enzimáticas ou oxidação (CHEYNIER et al, 1997). Manfroi & Giovaninni (2009) cita reações químicas que promovem a destruição da combinação tanino-antocianina e também contribuem para esta queda. Reações diretas e condensação mediada por acetaldeído tem sido recentemente propostos como possíveis mecanismos de polimerização, produzindo poli-etil-antocianinas (A^+ -Et-AOH) e polímeros de antocianinas $A-(O)-A^+$ (ATANASOVA, 2002). Reações com

polissacarídeos que, em parte, precipitam com cristais de bitartarato também são citadas por Vernhet et al (1999) como causas destas perdas. De acordo com Markakis (1982) as antocianinas livres são instáveis, altamente susceptíveis à degradação e a estabilidade da cor das antocianinas é influenciada pelo pH, temperatura, presença de enzimas, luz, estrutura e concentração das antocianinas e da presença de compostos complexantes, tais como flavonóides, ácidos fenólicos e metais.

Por outro lado, esta queda nas concentrações de antocianinas, à medida que a maceração se desenvolve, pode estar associada a outras reações, benéficas ao futuro vinho, devido a aumentar a estabilidade da cor. As antocianinas podem sofrer outro fenômeno que aumenta sua estabilidade e conseqüentemente preserva a cor do vinho. A copigmentação desempenha um importante efeito fotoprotetor das antocianinas (SPRANGER-GARCIA et al, 1990), ou seja, impede que estas se degradem rapidamente devido às reações de oxidação que estas sofreriam caso não fizessem parte dos complexos de copigmentação.

Segundo Boulton (2001), a cor dos vinhos tintos novos é primariamente determinada pela extensão na qual as antocianinas participam nos agregados de copigmentação. A extensão pela qual as antocianinas são copigmentadas depende da abundância de cofatores incolores no vinho, que por sua vez, estão relacionados com as respectivas concentrações presentes nas películas.

Tanto para Malbec, quanto para Syrah, independente do tempo em que as cascas ficaram em contato com o mosto, houve um decréscimo ou estabilização nas concentrações de antocianinas após atingir o valor máximo. Porém nas macerações mais longas, esta queda é muito mais pronunciada, devido ao maior tempo de exposição das antocianinas as diversas influências citadas anteriormente. O tempo de maceração influenciou claramente na concentração de antocianinas extraídas. Pode-se observar nas tabelas 12, 13, 14 e 15 que as macerações mais longas, de 14 dias, apresentaram reduções maiores que as macerações curtas de 7 dias. Assim sendo, apesar dos valores máximos terem sido observados nas macerações longas, as macerações mais curtas mostraram valores maiores no momento da descuba, com exceção da variedade Malbec na safra 2011.

Em relação às variedades, fatores genéticos são importantes e determinam o perfil característico de antocianinas para cada variedade além das variações obtidas em cada ano em uvas de um mesmo vinhedo (GONZALES-NEVEZ et al, 2007). Cada

variedade tem características próprias em relação à potencial enológico no que diz respeito a antocianinas.

O perfil de extração para as duas variedades foi muito similar. Porém, as concentrações e extrações são muito dependentes dos fatores genéticos de cada variedade. Os dados das figuras 19, 20, 21, 22, 23, 24 e as tabelas 12, 13, 14 e 15 mostram o maior potencial de sintetização e extração de antocianinas totais para a variedade Malbec em relação à variedade Syrah.

Quanto à relação entre momentos de colheita e tempo de maceração, as concentrações máximas durante a extração, para as safras 2010 e 2011 e para ambas as variedades, foram observadas em uvas colhidas nos momentos mais tardias e submetidas a macerações longas. As análises estatísticas para a variedades Syrah e Malbec deixam claras as diferenças entre as datas de colheita, principalmente para a safra 2011, devido às boas condições meteorológicas para a maturação. Para a variedade Syrah, os Testes de Identidade descritos no item 3.5 para verificar as diferenças entre os perfis de extração permitem dizer que o momento de colheita influenciou nas concentrações extraídas durante a maceração e conseqüentemente no vinho. Pode se observar nas figuras 20 e 24 que a curva para a primeira data de colheita apresenta concentrações inferiores a segunda data, e esta por sua vez inferior a colheita mais tardia, ou seja, além da acumulação destes compostos durante a maturação, a extratibilidade destes compostos durante a maceração também é maior nas uvas colhidas mais tardiamente. Já para a safra 2010, esta diferenciação não foi definida estatisticamente, sendo possível usar somente um modelo comum de extração dos compostos fenólicos (figura 22), principalmente devido à condição meteorológica durante a maturação ter sido desfavorável. Já para a variedade Malbec, em ambos as safras, os perfis de extração das antocianinas foram estatisticamente diferentes, podendo-se afirmar que a uva colhida mais tardiamente possibilita maior extração de antocianinas durante a maceração.

Na safra 2010, em condições iguais de solo, clima e maceração, usando-se como referência a maior concentração encontrada na descuba para Malbec ($629,1 \text{ mg.L}^{-1}$ para uva colhida dia 05/fevereiro, com 7 dias de maceração – tabela 12) e a maior concentração encontrada para a variedade Syrah na descuba ($259,88 \text{ mg.L}^{-1}$ para a uva colhida no dia 29/janeiro com 7 dias de maceração – tabela 14) pode-se observar uma relevante diferença quando comparadas. Podemos constatar que a variedade Malbec alcançou uma diferença superior a 142 % a mais em relação a variedade Syrah nestas

condições. Para a safra 2011 que apresentou condições mais favoráveis de maturação, proporcionando assim ambiente ainda mais propício para as variedades expressarem seus potenciais, quando se comparou as maiores concentrações no momento da descuba para cada variedade (tabelas 13 e 15), esta diferença reduziu para 18 %, devido ao fato da variedade Syrah ter permanecido 10 dias a mais no campo em maturação, oportunizando maior tempo de sintetização das antocianinas, maior degradação das cascas e conseqüentemente maior extração no momento da maceração. Segundo Ribéreau-Gayon et al (2006), a extratibilidade de antocianinas depende do estágio de maturação que controla a degradação das células das cascas. Logo, uma profunda coloração nos vinhos não dependerá somente da concentração de antocianinas nas cascas, mas também da capacidade das células se degradarem e liberarem essas substâncias sem a necessidade de uma técnica mais agressiva.

Ribéreau-Gayon et al (2006) acompanhou a extratibilidade e as concentrações de antocianinas no mosto e nos vinhos em três datas de colheita para a variedade Cabernet Sauvignon. Os resultados mostraram concentrações no mosto da primeira data de 1550, na segunda 1743 e na terceira 1610 mg.L⁻¹. Porém a maior concentração foi encontrada no vinho originado a partir da uva colhida na terceira data, pois apresentou um coeficiente de extração de antocianinas 16% maior em relação à segunda, significando que não é tanto sua quantidade, mas quanto o grau de maturação da uva facilita sua extratibilidade.

Pelos resultados obtidos neste trabalho, macerações padrão (7 dias) apresentaram efeitos mais positivos em relação a concentração de antocianinas monoméricas, não justificando um período longo de maceração, com exceção da variedade Malbec, da safra 2011. Quanto ao momento de colheita, para anos bons, a tendência apresentada nos dados indica que os vinhos produzidos com a uva Malbec devem possuir maior índice de coloração em relação aos vinhos da Syrah, independente do momento de colheita e dos tempos de maceração, como já esperado.

Já quando comparadas as condições meteorológicas das safras, observa-se que os valores extraídos para a variedade Syrah e Malbec foram estatisticamente maiores no perfil de extração da safra 2011 em relação à safra 2010, principalmente pelas condições de maturação e extratibilidade que a safra 2011 proporcionou a variedade Syrah. Na figura 21 e 24 pode-se ver que os Testes de Identidade dos modelos foram diferentes.

4.3 Taninos

As figuras 25, 26, 27, 28, 29,30 e as tabelas 12, 13, 14 e 15 a seguir mostram a evolução das concentrações de taninos durante macerações de quatorze dias para as variedades Malbec e Syrah colhidas em momentos diferentes para a safra 2010 e 2011. As macerações padrão (7 dias) seguem o mesmo perfil de extração das macerações longas (14 dias) até o sétimo dia.

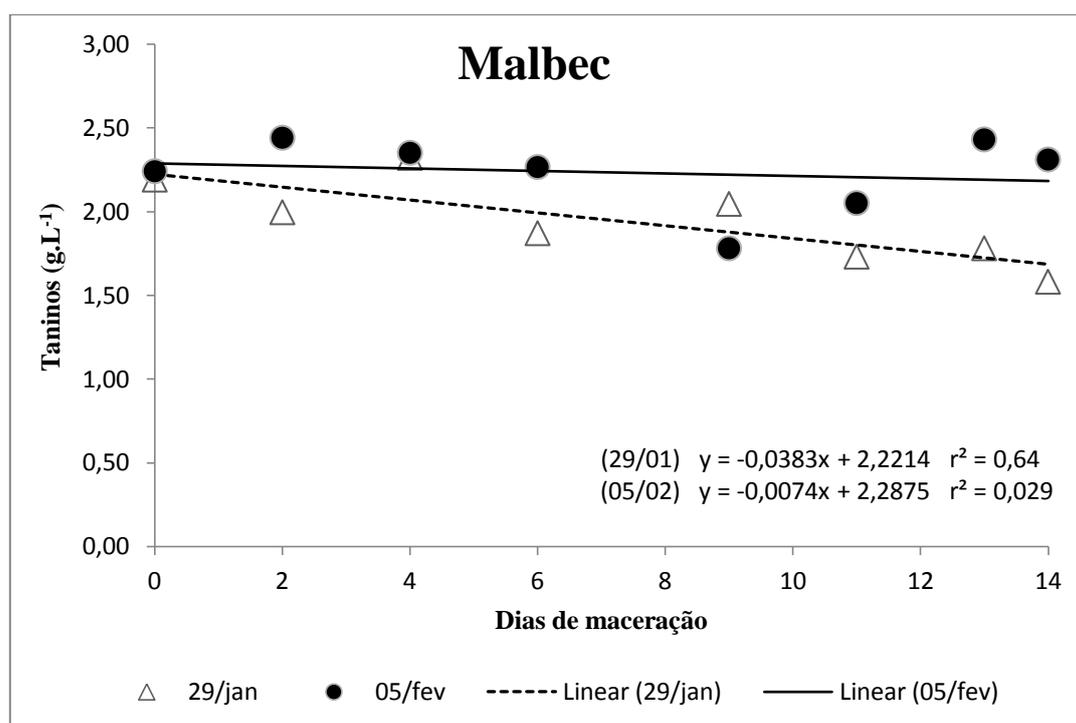


Figura 25 - Evolução dos Taninos durante a fermentação do mosto da variedade Malbec durante quatorze dias colhidas em duas datas diferentes. Safra 2010.

Tabela 16 - Concentração média de taninos (g.L⁻¹) no mosto da variedade Malbec, colhidas em duas datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2010.

Data de colheita	Tempo de Maceração (dias)	Inicial	Descuba	Inicial-Descuba
29/jan	7	2,16	1,95	10%
	14	2,19	1,58	27%
05/fev	7	2,30	2,33	0%
	14	2,24	2,31	0%

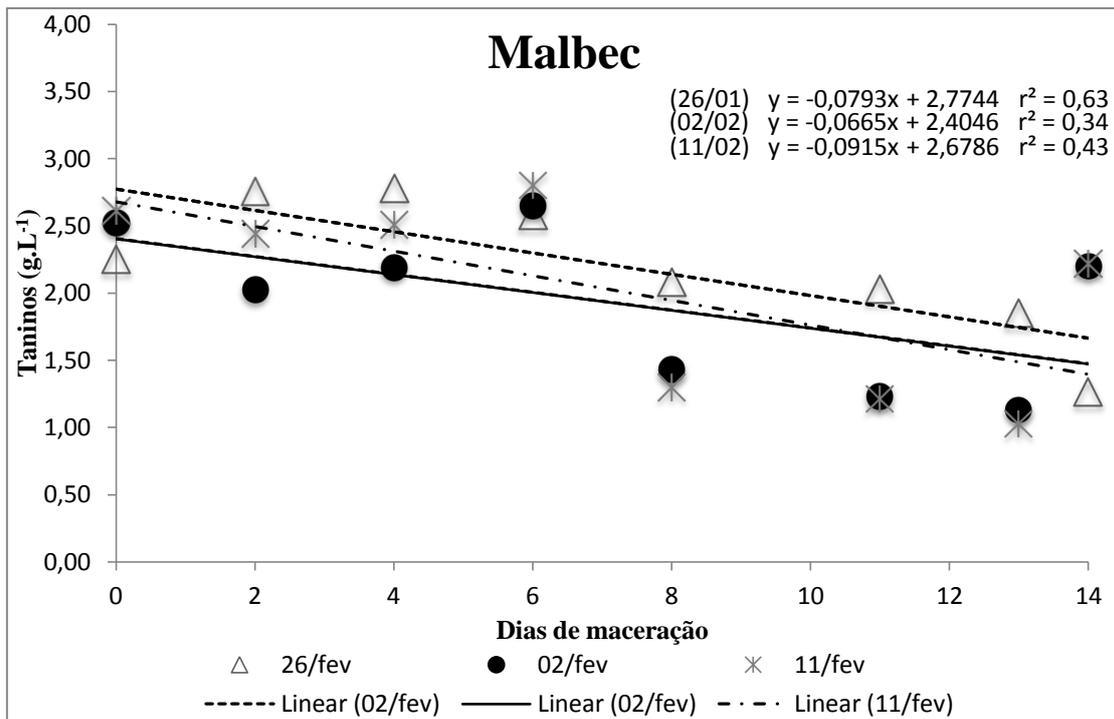


Figura 26 - Evolução dos Taninos durante a fermentação do mosto da variedade Malbec durante quatorze dias colhidas em três datas diferentes. Safra 2011.

Tabela 17 - Concentração média de taninos (g.L^{-1}) no mosto da variedade Malbec colhidas em três datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2011.

Data de colheita	Tempo de Maceração (dias)	Inicial	Descuba	Inicial-Descuba
02/fev	7	2,22	2,24	0%
	14	2,25	1,27	43%
09/fev	7	2,49	2,7	0%
	14	2,53	2,2	13%
21/fev	7	2,55	3,05	0%
	14	2,61	2,22	15%

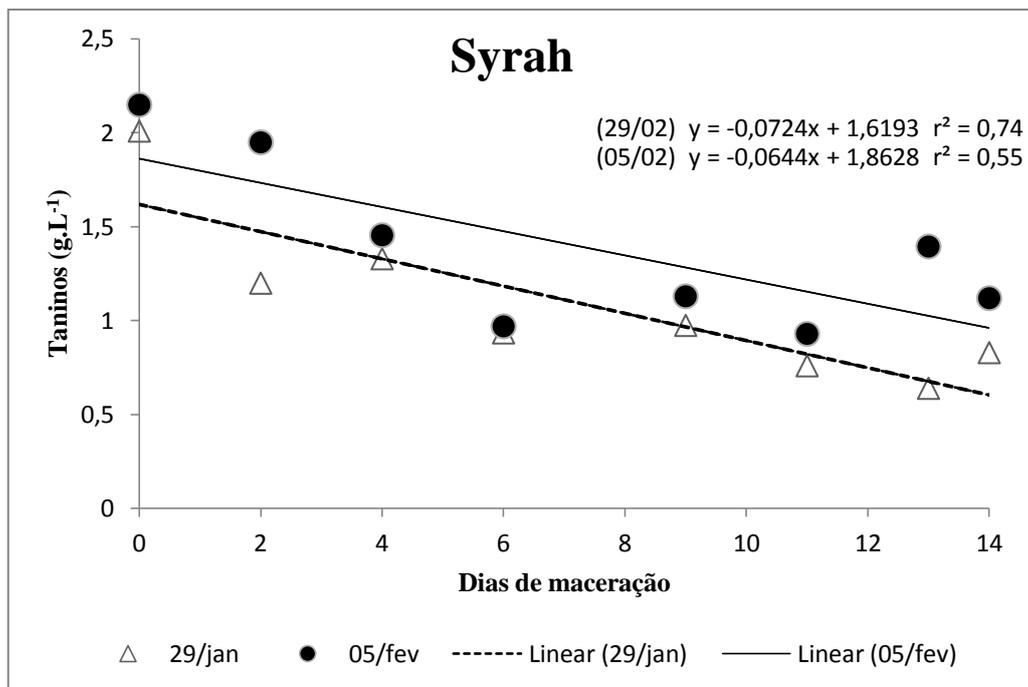


Figura 27 - Evolução dos Taninos durante a fermentação do mosto da variedade Syrah durante quatorze dias colhidas em duas datas diferentes. Safra 2010.

Tabela 18 - Concentração média de taninos (g.L⁻¹) no mosto da variedade Syrah, colhidas em duas datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2010.

Data de colheita	Tempo de Maceração (dias)	Inicial	Descuba	Inicial-Descuba
29/jan	7	1,81	0,68	62%
	14	2,01	0,83	58%
05/fev	7	2,18	0,77	64%
	14	2,15	1,12	48%

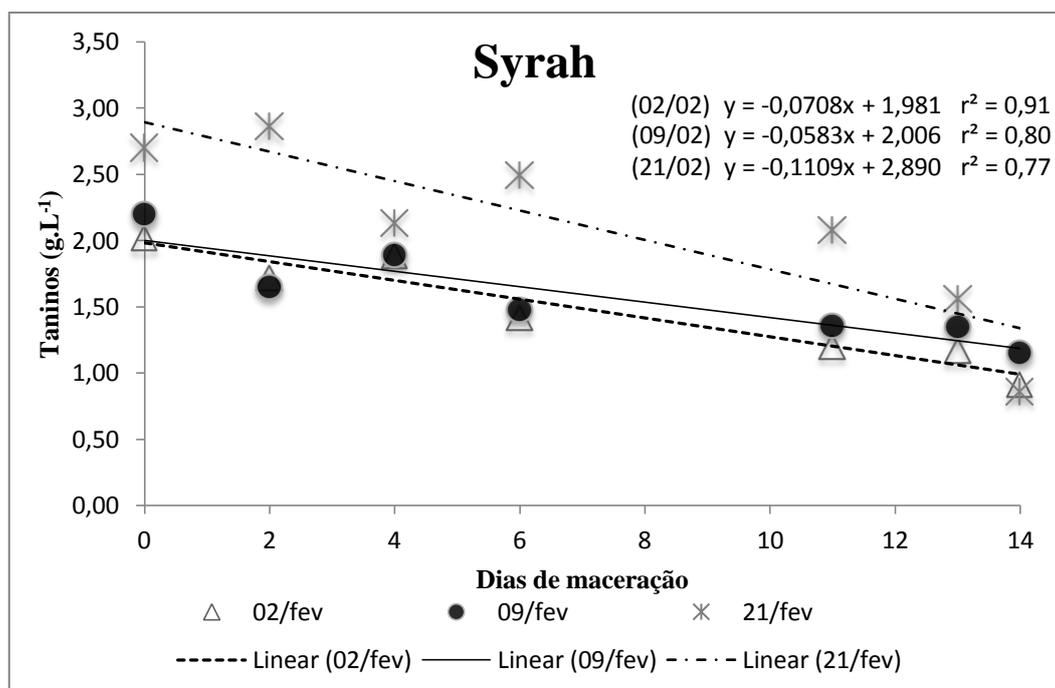


Figura 28 - Evolução dos Taninos durante a fermentação do mosto da variedade Syrah durante quatorze dias colhidos em três datas diferentes. Safra 2011.

Tabela 19 - Concentração média de taninos (g.L⁻¹) no mosto da variedade Syrah, colhidas em três datas e submetidas a dois tempos de maceração. Safra 2011.

Data de colheita	Tempo de Maceração (dias)	Inicial	Descuba	Inicial-Descuba
02/fev	7	2,10	1,37	34%
	14	2,02	0,92	54%
09/fev	7	2,33	1,51	35%
	14	2,20	0,93	57%
21/fev	7	2,63	2,54	3%
	14	2,69	1,46	45%

Os taninos nos vinhos tintos e mostos são formados por cadeias mais ou menos polimerizadas de flavanóis (proantocianidinas). Estas ligações que formam os polímeros são quebradas quando estas moléculas são aquecidas em meio ácido (HCl), e os carbocátions resultantes são parcialmente convertidos em cianidinas vermelhas se o meio é suficientemente favorável a oxidação, chamada reação de Bate-Smith de 1954. Esta propriedade tem sido usada por muitos anos nos ensaios de taninos, detectando estas moléculas e podendo medir suas concentrações nos vinhos. (RIBÉREAU-GAYON e STONESTREET, 1966, apud RIBÉREAU-GAYON et al, 2006).

As concentrações no momento inicial da maceração demonstram o potencial que estes vinhos têm para estabilização dos compostos que darão cor e longevidade aos vinhos. Os taninos têm uma importância tecnológica primordial na coloração, amargor, adstringência e no comportamento do envelhecimento dos vinhos tintos (HASLAN, 1980). No vinho jovem, as antocianinas são elementos essenciais de coloração, mas no decorrer da conservação e envelhecimento, os taninos têm uma participação mais importante para a manutenção da cor (MANFROI & GIOVANINNI, 2009).

Os teores de proantocianidinas no mosto inicial para ambas as variedades nas safras 2010 e 2011 ficaram entre 2 e 2,8 g.L⁻¹, dependendo da data de colheita, conforme tabelas 16, 17, 18 e 19. Colheitas mais tardias de forma geral apresentaram valores iniciais maiores no mosto inicial que as colheitas antecipadas. Estes resultados reforçam Ribéreau-Gayon et al (2006), que citam que uvas mais maduras têm sementes com teor relativamente baixo de taninos não polimerizados. Por outro lado, uvas imaturas apresentam nas cascas taninos relativamente simples, que não perderam a sua reatividade, e sementes com alto teor de taninos pouco polimerizados, portanto altamente reativo conferindo adstringência e amargor aos vinhos. Manfroi & Giovaninni (2009) cita que a maioria das proantocianidinas nas uvas e vinhos existe na forma polimerizada e que durante a maturação há um aumento da concentração de taninos e antocianinas nas cascas. Estes fatores estão associados e contribuíram para que à medida que as uvas tiveram maior desenvolvimento da maturação fenólica, o mosto inicial apresentasse maiores concentrações de taninos polimerizados nas cascas das uvas colhidas mais tardiamente.

Quando comparados as concentrações iniciais do mosto da variedade Malbec entre os anos, pode-se notar a diferença da uva colhida com melhores condições de maturação, neste caso as da safra 2011, em relação as uvas colhidas na safra 2010. O teor máximo observado para a safra 2011 foi de 2,61 g.L⁻¹, ou seja, 12% maior em

relação a maior concentração da safra 2010, que foi de $2,30 \text{ g.L}^{-1}$. No mesmo sentido, quando se compara as maiores concentrações de cada data de colheita dentro da safra, pode-se observar que para a safra 2010 a segunda colheita foi apenas 6% maior em relação à primeira. Já para a safra 2011 a última colheita apresentou 15% a mais de taninos em relação à colheita mais antecipada. Para a variedade Syrah esta diferença chegou a 24%. Estes resultados refletiram bem as condições meteorológicas de cada safra, separando um ano desfavorável para maturação da uva de um ano bom, neste caso, 2011. Para a variedade Syrah os resultados foram parecidos, porém o valor máximo do mosto inicial da safra 2011 foi 18% maior em relação ao da safra 2010. Isto significou 3% a mais de taninos em relação a mesma diferença da variedade Malbec, possivelmente pelo fato da última colheita da variedade Syrah ter ocorrido 12 dias após a segunda, diferentemente da Malbec, que este tempo foi de 9 dias. Fatores genéticos também podem ter colaborado para isto.

Taninos das cascas têm maior grau de polimerização que os presentes nas sementes e engace (LABARBE et al, 1999). Segundo Gonzales-Nevez (2011) na maceração pré-fermentativa e fermentativa são extraídos os taninos e as antocianinas presentes nas cascas. Já na maceração pós-fermentativa é que são extraídos os taninos encontrados nas sementes, porém com baixo grau de polimerização. Pelos expostos anteriormente, a medida que se desenvolve a maturação da uva, as concentrações de taninos polimerizados aumentam e combinados pelo fato de grande parte da extração destes taninos das cascas ocorrerem na maceração pré-fermentativa resultaram nos maiores valores iniciais de taninos na fermentação terem sido encontrados nas uvas colhidas mais tardiamente, conforme as tabelas 16, 17, 18 e 19.

Quanto ao desenvolvimento da fermentação para a variedade Syrah, em ambos os anos, houve uma tendência de redução das concentrações de proantocianidinas a medida que a fermentação se desenvolveu. Pode-se ver na tabela 18, que na safra 2010 as reduções nas concentrações ficaram entre 48 a 62% menores no momento da descuba em relação ao primeiro dia. Para a safra 2011 (tabela 19), pode ser visto que as macerações longas (14 dias) tiveram decréscimos que chegaram a ter 57% menos taninos no momento da descuba em relação ao momento inicial. Os motivos para estas reduções são os mais variados, muitas vezes contribuindo para valorizar ainda mais o vinho e em outras se perdendo devido a reações que ocorrem no meio, não sendo mais útil no futuro vinho. Já para a variedade Malbec estas reduções foram menos pronunciadas.

De forma geral, tanto para Malbec quanto para Syrah, as macerações padrão de 7 dias apresentam concentrações maiores de taninos no momento da descuba, conforme tabelas 16, 17, e 19, possivelmente pelo fato de que durante os primeiros dias de fermentação as extrações dos compostos estão ocorrendo, e a medida que aumentam os valores de antocianinas, polissacarídeos, precipitação das borras, oxidações e etc também aumentam as reações com os taninos. Isto pode provocar uma redução mais acentuada posteriormente ao sétimo dia, como verificado nas concentrações dos taninos no momento da descuba nas macerações longas de 14 dias.

Uma das reações que podem ter contribuído para isso foi o processo de oxidação, pelo fato de que os recipientes em que as microvinificações foram realizadas serem abertos frequentemente para a retirada de amostras, facilitando assim a entrada de oxigênio, principalmente após o término da fermentação, diminuindo consideravelmente a produção de gás carbônico. Ribéreau-Gayon et al (2006) citam que proantocianidinas oxidam com maior ou menor facilidade dependendo de suas configurações e que estas reações em cadeia produzem polímeros marrons, que são precipitados no vinho. Estes fenômenos dependem da quantidade de fenóis no meio. Em geral as oxidações ocorrem devido a presença da enzima polifenoloxidase e são favorecidas pela presença de metais catalizadores, como o cobre e o ferro, oxigênio e altas temperaturas (VILA, 2002).

Outra influência sofrida pelos taninos ao longo do processo de maceração e que podem ser causas da gradual redução ao longo da fermentação é que a estrutura dos taninos vai se modificando devido as reações no meio hidro-alcoólico (CATANIA & AVAGNINA, 2007). Os polissacarídeos presentes nos vinhos são oriundos da degradação das paredes celulares das leveduras (monoproteínas) e das pectinas da parede celular das bagas (DOCO et al, 2000; SAUCIER, 1997). Os polissacarídeos têm a capacidade de formar uniões com os taninos menores, devido à facilidade que tem de formar pontes de hidrogênio e uniões iônicas e assim impedem que cresçam os agregados de taninos (SAUCIER, 1997). Ao final do processo fermentativo quando as leveduras morrem tendem a formar agregados e se precipitar. Como as leveduras são formadas basicamente de proteínas, este processo pode carregar junto os taninos, que segundo Saucier et al (1999) reagem com as proteínas liberadas na maceração, precipitando-as.

Reações diretas entre os próprios taninos também podem ser causa da redução gradual das concentrações no período da maceração. Durante o processo de fermentação podem ocorrer reações de polimerização entre taninos, podendo provocar redução

quantitativa deste composto no meio, devido ao fato de ocorrer precipitação dos polímeros formados devido ao seu tamanho. Segundo Ribéreau-Gayon et al (2006) em meio ácido como o vinho e sem a presença de oxigênio durante o processo de fermentação as proantocianidinas são capazes de formar carbocátions que são necessários para reagir com o pólo negativo de outra molécula de proantocianidina, aumentando assim o grau de polimerização. A reação pode ir tão longe e formar proantocianidinas com dez unidades básicas, de peso molecular de 3600, e estes polímeros podem se combinar de forma coloidal (400 nm de diâmetro) causando assim sua precipitação (SAUCIER, 1997).

Ao mesmo tempo em que os taninos foram extraídos das cascas logo nos primeiros dias, foi observado também aumento gradual na concentração das antocianinas no meio conforme o item 4.2, fato este que pode ter contribuído para a redução das concentrações dos taninos pela reação com as antocianinas ao longo da maceração. Durante a fermentação alcoólica, maturação e envelhecimento, os taninos reagem com as antocianinas, para dar origem a compostos coloridos vermelhos, mais estáveis, que são menos afetados por fatores como pH e sulfitos do que as antocianinas livres (VILA, 2002). Este fenômeno é verificado a medida que a quantidade de antocianinas livres desaparecem, mas a intensidade de cor permanece estável ou até mesmo intensificada, devido ao fato dos pigmentos formados não serem sensíveis a mudanças de pH ou aos efeitos do anidrido sulfuroso (SO_2) (RIBÉREAU-GAYON et al, 2006). Três tipos de reações entre antocianinas e taninos são identificados conforme Fulcrand et al (2004): condensação direta antocianina-tanino (A-T), condensação direta tanino-antocianina (T-A) e condensação indireta através de pontes de etanal ou acetaldeído (T-etanal-A). Estas reações podem ocorrer durante a maceração, dando estabilidade às antocianinas, conferindo a manutenção da cor por mais tempo. Segundo Obradovic (2006), os taninos tem uma grande importância nas características sensoriais dos vinhos pois estabilizam a cor dos vinhos tintos.

Outro fato importante é que durante o processo de maceração, os taninos polimerizados presentes nas cascas são extraídos em grande quantidade, e a medida que a fermentação se desenvolve, tem-se uma queda gradual da porcentagem da extração destes taninos, ao passo que aumenta a porcentagem da extração dos taninos mais simples presentes na sementes, devido a formação do álcool. Kennedy & Gachons (2003) citam que as proporções de taninos extraídos das cascas caem durante a fermentação. Em experimento com a variedade Pinot Noir foi analisado a origem dos

taninos extraídos durante a maceração. Os resultados mostraram que a proporção dos taninos extraídos das cascas decaiu de 90 para 55% dos taninos totais presentes no vinho extraídos durante a maceração, ou seja, diminuiu a proporção de taninos das cascas e aumentou a de taninos das sementes.

Deve-se lembrar que os taninos presentes na cascas são formados basicamente de oligômeros ou polímeros chamados proantocianidinas, ao contrário dos taninos das sementes, que estão presentes em menor grau de polimerização, conforme Manfroi & Giovaninni (2009). Todos estes fatos podem ter contribuído para à medida que se que desenvolvessem as macerações, as concentrações de taninos polimerizados diminuíssem.

Tem sido sugerido que a redução da extração de taninos das bagas das uvas é um resultado das ligações dos taninos com outros componentes, como proteínas e polissacarídeos.

Em estudos recentes Adams & Scholz (2008) quantificaram os taninos nas sementes e nas cascas das variedades Syrah e Cabernet Sauvignon antes da fermentação. Os autores mostraram que a concentração de taninos foi maior nas uvas do que nos vinhos, pois somente 50% dos taninos da baga foram extraídos para o vinho.

4.4 Vinhos Malbec safra 2010 e 2011

Tabela 20 - Compostos fenólicos e análises físico-químicas dos vinhos da uva Malbec, colhidas em duas datas na safra 2010 e com dois tempos de maceração.

Análises	Safra 2010			
	29/jan		05/fev	
	7	14	7	14
Dias de maceração				
Polifenóis Totais ⁽¹⁾	1028,57 ^b	1212,82 ^{ab}	1125,92 ^{ab}	1440,74 ^a
Antocianinas ⁽²⁾	214,38 ^a	223,12 ^a	219,19 ^a	253,75 ^a
Taninos ⁽³⁾	1,52 ^b	1,22 ^b	2,12 ^a	2,22 ^a
IPT 280	20,1 ^b	22,7 ^{ab}	23,2 ^{ab}	30,9 ^a
Alcool (°GL)	12,50 ^a	12,50 ^a	12,80 ^a	12,90 ^a
AT ⁽⁴⁾	0,930 ^a	0,885 ^a	0,874 ^a	0,848 ^a
pH	3,58 ^a	3,56 ^a	3,52 ^a	3,52 ^a

Os valores seguidos por uma mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey. Valores comparados na linha horizontal, para uma mesma safra. (1) Polifenóis Totais mg.L⁻¹; (2) Antocianinas – mg.L⁻¹; (3) Taninos – g/L⁻¹; (4) Acidez Total – g de ác. Tartárica/100ml de vinho.

Tabela 21 - Compostos fenólicos e análises físico-químicas dos vinhos da variedade Malbec, colhidas em três datas, na safra 2011 e com dois tempos de maceração.

Análises	Safra 2011					
	26/jan		02/fev		11/fev	
	7	14	7	14	7	14
Dias de maceração						
Polifenóis Totais ⁽¹⁾	2161,65 ^a	2399,15 ^a	2151,01 ^a	2474,15 ^a	2336,65 ^a	2270,00 ^a
Antocianinas ⁽²⁾	379,75 ^{ab}	323,31 ^b	324,62 ^b	363,56 ^{ab}	503,56 ^a	401,19 ^{ab}
Taninos ⁽³⁾	1,45 ^{ab}	1,73 ^a	0,97 ^b	1,05 ^{ab}	1,27 ^{ab}	1,21 ^{ab}
IPT 280	36,95 ^{ab}	44,25 ^a	36,7 ^b	40,20 ^{ab}	40,80 ^{ab}	41,90 ^{ab}
Alcool (°GL)	11,70 ^a	12,60 ^a	11,8 ^a	12,60 ^a	12,60 ^a	12,60 ^a
AT ⁽⁴⁾	0,931 ^a	0,931 ^a	0,8385 ^{ab}	0,791 ^{bc}	0,737 ^c	0,651 ^d
pH	3,31 ^b	3,36 ^b	3,52 ^a	3,55 ^a	3,68 ^a	3,69 ^a

Os valores seguidos por uma mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey. Valores comparados na linha horizontal, para uma mesma safra. (1) Polifenóis Totais mg.L⁻¹; (2) Antocianinas – mg.L⁻¹; (3) Taninos – g/L⁻¹; (4) Acidez Total – g de ác. Tartárico/100 ml de vinho.

As discussões abaixo, dos itens 4.4.1 a 4.4.4 são referentes às tabelas 20 e 21.

4.4.1 pH e Acidez Total (AT)

Em relação ao pH, os vinhos da safra 2010 não apresentaram diferenças entre si, visto a dificuldade de maturação imposta pelas condições meteorológicas. Já para a safra 2011, os vinhos provenientes da primeira colheita tiveram os menores valores de pH, diferenciando dos demais vinhos oriundos de uvas colhidas 7 e 16 dias após. O fator “data de colheita” foi determinante para esta diferença, visto que o tempo de maceração não apresentou diferenças estatísticas dentro de cada momento de colheita. Pode-se observar claramente a relação entre acidez e pH, pois nota-se uma tendência de elevação do pH dos vinhos a medida que uva foi colhida mais tardiamente, proporcionando assim maior desenvolvimento da maturação industrial e a natural redução da acidez, devido à degradação dos ácidos orgânicos presentes na uva durante a maturação, concordando com Guerra et al (1991). Durante a maturação há também um aumento nos teores dos sais mono e dibásico, que aumentam a relação sais/ácidos livres, elevando o pH (GIOVANINI & MANFROI, 2009).

A absorção do potássio pelas uvas que permaneceram no campo por mais tempo também pode ter contribuído para elevar o pH. O excesso de potássio nas bagas pode ter um impacto negativo na qualidade do vinho tinto, principalmente devido ao decréscimo de ácido tartárico livre, resultando num acréscimo do pH do mosto e do vinho (MPELASOKA et al, 2003). A maior extração do potássio nas macerações longas também pode ter influenciado os menores valores de acidez e maiores de pH em relação as macerações curtas, conforme Fogaça & Daudt (2008). Comparados os valores da menor acidez encontrada nos vinhos da safra 2010, de 0,848 com os menores valores da safra 2011, de 0,651, esta diferença é 23% inferior para o vinho produzido em condições mais adequadas de maturação.

4.4.2 Polifenóis Totais

Para polifenóis totais, a safra 2010 apresentou diferenças significativas entre as datas de colheita e os tempos de maceração, diferentemente dos vinhos da variedade Syrah. A maior concentração encontrada, $1440,74 \text{ mg.L}^{-1}$, foi para o vinho produzido da uva colhida mais tardiamente (05/fev) com 14 dias de maceração, já a menor concentração foi observada para o vinho da primeira colheita com 7 dias de maceração. A combinação “colheita mais tardia” com “maior tempo de maceração” foi determinante para a maior produção e extração de polifenóis, e conseqüentemente maior concentração nos vinhos. Apesar de não mostrar diferença estatística, dentro de ambas às datas de colheita, a maior concentração foi encontrada nos vinhos de maceração longa. Os resultados concordam com Ide et al (1993), quando afirma que uma maceração prolongada resulta numa extração mais acentuada dos compostos fenólicos e Peynaud (1989) sobre o fato de que no decorrer da maturação os polifenóis aumentam até atingir um valor máximo, decaindo posteriormente.

Para a safra 2011, a concentração de polifenóis totais foi igual estatisticamente em todos os vinhos. Os valores foram superiores a safra 2010, devido à influência meteorológica nos meses da maturação, que possibilitaram o bom desenvolvimento da maturação fenólica. A maior concentração de polifenóis totais nos vinhos da safra 2011 foi observada na segunda colheita (02/fev) em que as cascas e sementes permaneceram 14 dias em contatos com o mosto, fato possivelmente explicado pela maior extração dos taninos menos polimerizados facilmente extraídos das sementes, visto que os valores encontrados de antocianinas e taninos polimerizados são maiores nos vinhos da última colheita. Isto pode demonstrar que a uva ainda estaria evoluindo quanto à maturação fenólica no momento da segunda colheita. Sendo assim, apesar de ter maior concentração no vinho produzido com as uvas da segunda colheita, este fato pode não ser refletido em qualidade, de acordo com a origem dos compostos fenólicos extraídos, concordando com Manfroi & Giovaninni (2009). A maior concentração encontrada nos vinhos de 2011 foi de $2474,15 \text{ mg.L}^{-1}$, e se comparado com o maior teor de polifenóis totais dos vinhos de 2010 ($1440,74 \text{ mg.L}^{-1}$), foi 41% superior.

Apesar de não apresentar diferenças estatísticas, os dois diferentes tempos de maceração tiveram certa influência nos vinhos da safra 2011. Para os vinhos das duas primeiras datas de colheita, a maceração longa foi mais eficaz na extração dos

polifenóis totais, diferentemente dos vinhos da última colheita, em que a maceração padrão apresentou maior concentração, apesar de não apresentar diferença estatística. Possivelmente, isto se deu pelo fato da uva, no momento da última colheita já ter atingido um grau de maturação fenólica suficiente para aumentar a concentração de antocianinas e taninos nas cascas e que combinados com o aumento da degradação das pectinas com o decorrer da maturação, aumentou a extratibilidade destes compostos, não necessitando assim mais que 7 dias para que a concentrações nos vinhos fossem boas, concordando com Glories (1999). Estes fatos podem estar relacionados com os resultados encontrados para antocianinas e taninos para a última data de colheita, visto que para ambos compostos, apesar de não haver diferença estatística, a maceração padrão foi mais eficiente para a produção de vinhos mais concentrados quanto a estes compostos. Para Manfoi (2009) a maturação fenólica ocorre quando o conteúdo total de pigmentos das uvas é elevado e sua extratibilidade e capacidade de difusão no vinho são boas.

4.4.3 Antocianinas

Influenciados pelas condições meteorológicas da safra 2010, os vinhos não apresentaram diferenças nem entre momento de colheita, nem entre tempo de maceração para antocianinas. Estas por serem compostos que possuem fácil extratibilidade em água, normalmente deveriam apresentar maior extração logo nos primeiros dias de maceração. Para esta safra, mesmo sem diferenças estatísticas, os vinhos produzidos com macerações longas (14 dias) apresentaram maiores concentrações deste composto. Uma das prováveis causas para isto, é que pelo fato de o clima ter proporcionado condições de maturação desfavoráveis, as uvas não amadureceram suficientemente a ponto de proporcionar condições de extração logo nos primeiros 7 dias da maceração padrão, necessitando assim de um tempo maior para o aumento das concentrações através da maceração. Segundo Ribéreau-Gayon et al (2006) a extratibilidade de antocianinas depende do estágio de maturação que controla a degradação das células das cascas.

Para a safra 2011, à medida que a maturação da uva evoluiu, a concentração das antocianinas nos vinhos também aumentou, conforme a tabela 21. As maiores

concentrações foram encontradas nos vinhos produzidos com as uvas colhidas mais tardiamente (11/fev), entrando em acordo com Ribéreau-Gayon et al (2006) os quais citam que as antocianinas aparecem com a mudança de cor e se acumulam no decorrer do processo de amadurecimento, atingindo o máximo em plena maturidade, diminuindo após. Nesta data de colheita (11/fev) em que a uva possivelmente ainda estaria evoluindo para a plena maturação, pode-se perceber que a maceração padrão (7 dias) originou um vinho com concentração de $503,56 \text{ mg.L}^{-1}$ e a maceração longa de $401,19 \text{ mg.L}^{-1}$, ou seja, 20% menor. Para as macerações longas, à medida que a extração de antocianinas atingiu seu valor máximo ao redor de 7 dias, houve uma diminuição deste pigmento; as antocianinas começaram a reagir com outros compostos ou entre as antocianinas formando polímeros condensados, copigmentações e também precipitando com as leveduras, reduzindo suas concentrações nos vinhos. Estes resultados entram em acordo com Vila (2002) que concluiu que macerações de 20 dias apresentaram menores concentrações de antocianinas que as de 10 para a uva Malbec.

Além das antocianinas serem facilmente extraíveis em água, a extratibilidade proporcionada pela avançada maturação da uva contribuiu para que apenas o tempo maceração padrão (7 dias) fosse suficiente para conseguir as maiores concentrações de antocianinas nos vinhos. As membranas das células das cascas se degradam com a maturação da uva, permitindo a extração das antocianinas (RIBÉREAU-GAYON et al, 2006). Apesar de apresentarem de uma maneira geral maiores concentrações de antocianinas no momento da descuba, as macerações longas (14 dias) da safra 2011 originaram vinhos para a primeira e terceira colheita com menores concentrações de antocianinas, possivelmente pelo fato das macerações longas extraírem maiores conteúdos de taninos e conseqüentemente possibilitarem maiores condições de reações com as antocianinas durante a maturação e envelhecimento do vinho, reduzindo assim seus teores. Segundo Ribéreau-Gayon et al (2006) perdas de antocianinas durante a vinificação e o envelhecimento dos vinhos podem se dar pela adsorção das antocianinas em sólidos (leveduras, bagaço), modificações em sua estrutura (formação do complexo tanino-antocianina).

Quando comparados a influência que as condições meteorológicas tiveram sobre a concentração de antocianinas nos vinhos, pode-se observar uma boa diferença entre a safra 2010 e 2011. A maior concentração de antocianinas dos vinhos da safra 2010 foi de $253,75 \text{ mg.L}^{-1}$. Este valor é 49% menor que o maior valor da safra 2011, que foi de $503,36 \text{ mg.L}^{-1}$. Considerando as condições de precipitação e insolação, o Índice

Heliopluiométrico (item 2.4) para a safra 2010 para o mês de janeiro foi de 0,52. Já para o mesmo período de 2011 ficou em 1,94. Valores inferiores a 1,0 indicam grandes problemas na colheita e acima de 1,6 apresentam condições favoráveis para a obtenção de uvas de boa qualidade (WESTPHALEN & MALUF, 2000). Além disso, os vinhos da safra 2010 permaneceram na garrafa 7 meses a mais que os da safra 2011, fato que possivelmente contribuiu para reações de polimerização, formação de complexos com taninos, copigmentação, degradação e outras reações, que favoreceram as menores concentrações de antocianinas nos vinhos da safra 2010 no momento da análise.

4.4.4 Taninos

Os vinhos da safra 2010 apresentaram diferença estatística entre datas de colheita. A colheita mais tardia (05/fev) originou vinhos com maiores concentrações de taninos em relação à colheita antecipada. Possivelmente este fato se deve a polimerização dos flavan-3-óis das cascas aumentar a medida que a uva amadurece e o aumento da degradação das cascas, mesmo que em condições de maturação desfavorável devido a influências meteorológica desta safra. Segundo Glories (1987) a partir do momento da mudança de coloração da baga durante o processo de maturação, os taninos presentes nas sementes diminuem enquanto os taninos presentes na casca aumentam suas concentrações.

Para a safra 2011, as maiores médias de concentrações de taninos foram encontradas nos vinhos oriundos da primeira colheita (26/jan), sendo que entre os tempos, a maceração longa foi a que apresentou a maior concentração, 16% maior que a maceração padrão. O comportamento das concentrações não obedeceram uma tendência entre as datas de colheita, mas sim uma redução para a segunda data e posteriormente uma elevação para a terceira data. Diferentemente dos vinhos da safra produzido com a mesma variedade na safra 2010 e dos vinhos produzidos com a variedade Syrah nas duas safras, que apresentaram uma tendência de elevação a medida que a maturação das bagas das uvas se desenvolvessem no campo, os vinhos desta variedade tiveram um comportamento irregular quanto as datas de colheita. O fato das maiores concentrações terem sido encontradas nos vinhos da primeira colheita, mesmo que estatisticamente não diferentes da última, vai contra a literatura, onde (Manfroi &

Giovaninni, 2009) citam que à medida que a maturação se desenvolve, as concentrações de taninos polimerizados aumentam, principalmente nas cascas, como citado anteriormente. Então, este acontecimento pode ser explicado pelo fato de que as maiores proporções de proantocianidinas (taninos condensados) se concentram nas sementes, seguidos do engaço, cascas e polpa (DOWNEY et al, 2003). Outro fenômeno que ajuda a compreender os resultados foi a ocorrência de 15 mm de precipitação um dia antes da segunda colheita e 33 mm dois dias antes da terceira colheita. Alguns estudos têm mostrado que o déficit de água aumenta as concentrações de antocianinas e taninos no grão da uva. (OJEDA et al, 2002). Em última hipótese, um possível erro de amostragem também deve ser considerado.

Já entre os tempos de maceração, quando comparados dentro de cada colheita, não houve diferença, mas se pode notar que para as duas primeiras colheitas, as concentrações de taninos foram maiores nas macerações longas, o que nos permite deduzir que a maturação das uvas ainda não havia alcançado o ponto ótimo de maturação fenólica, devido a dificuldades de extração causadas pela imaturidade da uva e pela influência que o álcool exerce na extração, à medida que as macerações mais longas expõem por mais tempo as células a extração, concordando com Guerra (2003). Estudando o comportamento de três tempos de maceração para variedade Malbec, Vila et al (2003) verificou que a maior concentração de taninos foi encontrada nos vinhos produzidos com 10 dias de maceração, em relação aos de 5 e 20 dias

Já na colheita mais tardia, apesar de não apresentar diferenças significativas, a maior concentração foi encontrada no vinho produzido com maceração curta, o que faz pensar que devido ao estado da maturação das células e a maior concentração dos taninos nas cascas, a extratibilidade foi mais fácil, sendo 7 dias suficientes para uma boa extração. Por outro lado, o efeito do tempo de maceração estendido sobre as concentrações de taninos, pode ter causado uma redução nas concentrações para as macerações longas, podendo ser precipitados com as leveduras ao final de fermentação e através de reações muito intensas com moléculas de antocianinas que podem ocorrer, modificando sua estrutura e não sendo quantificado através desta metodologia. Segundo Manfroi & Giovaninni (2009) a maturação fenólica nada mais é do que uma diminuição da fração extraível dos taninos da semente e um aumento dos taninos polimerizados das cascas, que são mais facilmente extraídos.

Muitos autores fazem referências a alterações da composição das estruturas das bagas e sua interferência na formação dos taninos na maturação e na extração dos

mesmos durante a maceração devido a interações com as partes sólidas das células, mostrando a complexidade dos compostos.

Durante o amadurecimento da uva, algumas mudanças ocorrem na composição da parede celular das cascas das bagas. Enquanto as concentrações de celulose não são muito variáveis, as dos polissacarídeos pécticos podem variar muito. As variações da composição de polissacarídeos pécticos indicam que as mudanças da estrutura da parede celular durante a maturação da baga têm a probabilidade de serem influenciadas pelas condições ambientais, da variedade e dos manejos no vinhedo (ORTEGA-REGULES et al. 2008; ROBERTSON et al, 1980).

Estudo cinético usado por Geny et al (2003) mostrou que a extração dos taninos dos vacúolos foi muito rápida. Por outro lado, a extração completa das frações associadas à parede celular levou 14 vezes mais tempo. Isto é um indicativo que os taninos possuem uma relação de afinidade muito alta com as paredes celulares. Para Hanlin et al (2010), a interação dos taninos condensados com o material da parede celular das cascas, que podem ser responsáveis pela diminuição da extratibilidade dos taninos durante o amadurecimento da baga, ainda tem que ser cuidadosamente investigada. A redução da extração dos taninos da baga da uva é resultado da ligação dos taninos com outros componentes das bagas, como proteínas e polissacarídeos. (CHEYNIER et al. 1997; KENNEDY et al, 2000). Este entendimento é de fundamental importância para manejar técnicas mais adequadas de extração durante a maceração, dependendo das características de maturação encontradas nas uvas e assim obter um estilo determinado de vinho.

Existem 3 tipos de taninos quanto a localização (Manfoi & Giovaninni, 2009):

a) Taninos em estado livre, que são moléculas pequenas (oligômeros), que proporcionam muita adstringência ao vinho. Nas sementes, encontram-se basicamente oligômeros.

b) Taninos ligados a membrana vacuolar, que são mais dificilmente extraídos, necessitando da maior presença de álcool durante a fermentação para sua solubilização. São menos adstringentes.

c) Taninos ligados a parede celular, que são muito importantes, pois conferem a textura de “arredondo” ao vinho, não provocando amargor ou adstringência pelo fato de estarem ligados a longas cadeias polissacarídicas.

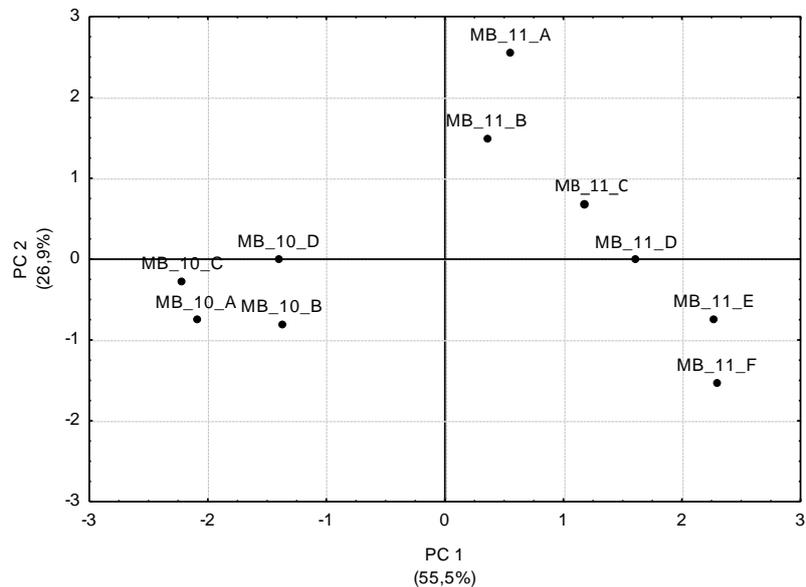
Esta metodologia de análise utilizada no trabalho não distingue de onde os taninos são extraídos. O fato da colheita antecipada ter apresentado maiores concentrações de taninos, não necessariamente é sinal de qualidade ao vinho, principalmente pelo fato de não se saber a natureza destes taninos e por consequência não poder classificar estes em função de sua qualidade. Proantocianidinas estão na baga, são reconhecidos pela importância que tem como parâmetro de qualidades por causa de sua contribuição para a adstringência e a longa vida da cor do vinho. Entretanto, a concentração de taninos na baga da uva no momento da colheita, não é um indicativo da quantidade de taninos extraídos para o vinho (HARBERTSON et al, 2002; ADAMS & Scholz, 2008)

Ribéreau-Gayon (1971) afirma que a acumulação dos taninos nas cascas é quase paralela com a de antocianinas. Relacionando com a evolução das concentrações das antocianinas, que tiveram uma tendência de aumento até a última colheita, há uma possibilidade de que estes taninos da primeira colheita não serem taninos polimerizados nas cascas, que são os que fornecem maior qualidade aos vinhos.

4.4.5 Análise de Componente Principal (PCA)

A Análise de Componente Principal, sigla em inglês (PCA), foi aplicada em todos os vinhos da variedade Malbec, safras 2010 e 2011. Os resultados são apresentados nas figuras 29a e 29b.

a)



b)

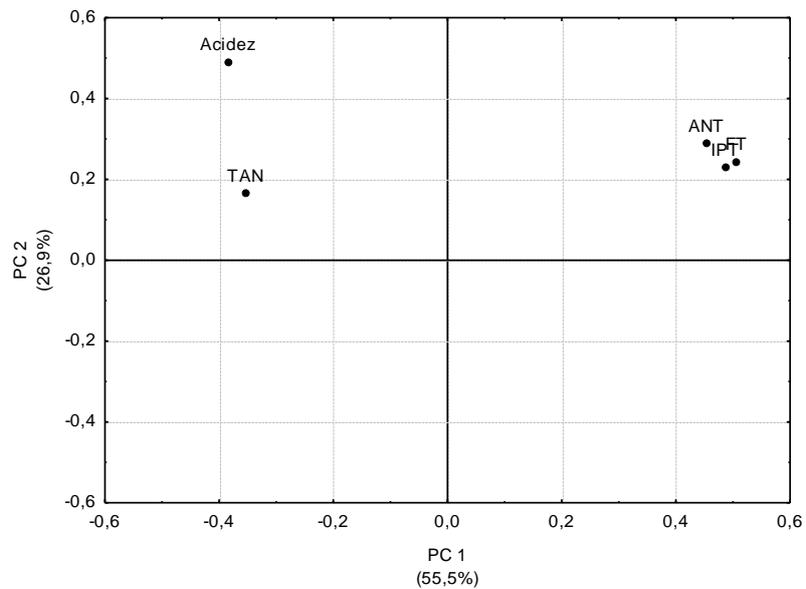


Figura 29 - PCA dos vinhos Malbec. a) Variação entre anos e datas de colheita: safra 2010 (MB_10), safra 2011(MB_11), 1ª colheita (A e B), 2ª colheita (C e D), 3ª colheita (E e F). b) variação entre os parâmetros analisados: FT (polifenóis totais), ANT (antocianinas), TAN (taninos), IPT (índice polifenólico total)

Pode-se observar que as variáveis foram separadas conforme a safra e o momento de colheita (Figura 29a) e conforme a qualidade dos parâmetros de maturação estudados (Figura 29b). Através da PCA, 82% da variação entre as variáveis analisadas para as amostras dos vinhos Malbec foram explicadas.

Através da PCA, pode ser visto que houve uma separação entre vinhos produzidos na safra 2010 e 2011 e das datas de colheita, principalmente para safra 2011. A safra 2010 apresentou condições meteorológicas que não possibilitaram maturações fenólicas ideais quanto à polifenóis totais e antocianinas, apresentando menores valores destes compostos em relação a 2011. Além disso, outro fator que contribuiu para esta diferenciação foi os teores de acidez, devido ao fato das uvas terem sido oriundas de uma safra de maturação ruim, e conseqüentemente sofrerem menor degradação dos ácidos tartárico e málico, sendo separadas pelo escore negativo do componente 1. Quanto aos taninos, o fato de ter alta relação com os vinhos da safra 2010, possivelmente tem origem nas sementes, visto as dificuldades de maturação das uvas desta safra, possibilitando menor polimerização e facilitando assim a extração. Para as datas de colheitas para esta safra, houve um maior agrupamento dos vinhos, mostrando menor diferença, devido às condições meteorológicas desfavoráveis. Já para os tempos de maceração, houve uma influência, visto que em ambas as datas de colheita da safra 2010, as macerações longas de 14 dias foram as que mostraram maior relação com os compostos fenólicos totais, como já explicado anteriormente, no item 4.1.

Já para a safra 2011, em que houve condições de boa maturação das uvas, a PCA agrupou todos os vinhos desta safra pelo escore positivo do componente 1, pois os valores de polifenóis totais e antocianinas foram maiores, em relação a safra 2010. Quanto aos momentos de colheita, pode se perceber também a maior relação dos vinhos da primeira data de colheita com a acidez, visto que a maturação ainda estava em desenvolvimento. Quanto aos vinhos da colheita mais tardia, apresentaram grande relação com polifenóis totais e antocianinas, e baixa relação com a acidez, demonstrando assim que foram produzidos com uvas em estágio de maturação fenólica mais avançada que os demais vinhos, como já esperado.

4.5 Vinhos Syrah safra 2010 e 2011

Tabela 22 - Compostos fenólicos e análises físico-químicas dos vinhos da uva Syrah, colhidas em duas datas na safra 2010 e com dois tempos de maceração.

Análises	Safra 2010			
	29/jan		05/fev	
	7	14	7	14
Dias de maceração				
Polifenóis Totais ⁽¹⁾	666,22 ^a	693,24 ^a	580,77 ^a	683,34 ^a
Antocianinas ⁽²⁾	70,88 ^a	59,06 ^a	91,88 ^a	74,81 ^a
Taninos ⁽³⁾	0,79 ^a	0,81 ^a	0,94 ^a	0,985 ^a
IPT 280	6,6 ^c	9,25 ^b	12,1 ^a	11,6 ^a
Álcool (°GL)	12,55 ^a	11,25 ^a	13,30 ^a	13,50 ^a
AT ⁽⁴⁾	1,103 ^a	1,114 ^a	0,806 ^b	0,818 ^b
pH	3,45 ^a	3,43 ^a	3,53 ^a	3,58 ^a

Os valores seguidos por uma mesma letra, dentro de uma mesma safra, não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey. Valores comparados na linha horizontal, para uma mesma safra. (1) Polifenóis Totais mg.L⁻¹; (2) Antocianinas – mg.L⁻¹; (3) Taninos – g/L⁻¹; (4) Acidez Total – g ác. Tartárico/100 ml de vinho.

Tabela 23 - Compostos fenólicos e análises físico-químicas dos vinhos da variedade Syrah, colhidas em três datas na safra 2011 e com dois tempos de maceração.

Análises	Safra 2011					
	02/fev		09/fev		21/fev	
	7	14	7	14	7	14
Dias de maceração						
Polifenóis Totais	1162,22 ^b	1228,88 ^{ab}	1308,88 ^{ab}	1356,66 ^{ab}	1373,33 ^{ab}	1445,55 ^a
Antocianinas	259 ^c	224 ^c	300,12 ^{bc}	308 ^{bc}	415,65 ^a	357,87 ^{ab}
Taninos	1,02 ^b	1,02 ^b	0,99 ^b	1,16 ^{ab}	1,17 ^{ab}	1,30 ^a
IPT 280	22,65 ^c	25,14 ^{bc}	28,37 ^{ab}	28,52 ^{ab}	31,24 ^a	32,30 ^a
Álcool (°GL)	12,65 ^a	12,70 ^a	12,7 ^a	12,7 ^a	13,20 ^a	12,70 ^a
AT	0,845 ^a	0,853 ^a	0,675 ^{ab}	0,566 ^b	0,481 ^b	0,52 ^b
pH	3,49 ^a	3,47 ^a	3,53 ^a	3,55 ^a	3,52 ^a	3,56 ^a

Os valores seguidos por uma mesma letra, dentro de uma mesma safra, não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey. Valores comparados na linha horizontal, para uma mesma safra. (1) Polifenóis Totais mg.L⁻¹; (2) Antocianinas – mg.L⁻¹; (3) Taninos – g/L⁻¹; (4) Acidez Total – g ác. Tartárico/100 ml de vinho.

As discussões abaixo, dos itens 4.5.1 a 4.5.4 são referentes às tabelas 22 e 23.

4.5.1 pH e Acidez Total (AT)

Em relação ao pH, os vinhos da safra 2010 não apresentaram diferenças significativas, mas naturalmente, como já esperado, os vinhos produzidos com as uvas colhidas na segunda colheita apresentam um pH mais elevado, com valores de 3,53 e 3,58 para macerações padrão e longa, respectivamente. Este fato se deve a degradação dos ácidos orgânicos durante o processo de maturação da uva, ou seja, quanto mais madura a uva, menor a concentração dos ácidos. Outro fator que contribuiu para que o valor do pH seja maior para a segunda data de colheita e mais especificamente para o vinho que ficou quatorze dias macerando, é que quanto maior o tempo que a casca está em contato com o mosto, maior a extração de potássio e maior o pH (FOGAÇA & DAUDT, 2008). O potássio é um dos minerais que continua sendo mobilizado pelo floema durante a maturação do grão de uva (ROGIERS et al, 2006). Ou seja, uvas que ficaram mais tempo no campo, possivelmente apresentaram maior concentração de potássio nas bagas e por consequência no vinho. Esta discussão serve também para os vinhos da safra 2011, que não mostraram diferenças estatísticas significativas, mas apresentaram uma tendência de elevação do pH da colheita antecipada para a mais tardia.

Quanto à acidez, este é um fator que está estritamente relacionada com a maturação da uva. À medida que a maturação evolui, a acidez diminui. Na baga da uva, o ácido tartárico aumenta da antese até o início da maturação, diminuindo gradativamente até a maturação completa (JOHNSON e NAGEL, 1976). Este aspecto refletiu tanto para os vinhos da safra 2010, quanto para os vinhos da safra 2011. Os resultados vão de acordo com os de Guerra et al (1991) que acompanhando a evolução da acidez na maturação de 7 cultivares, em 2 safras, concluiu que os teores de ácido málico e tartárico diminuíram do início ao final da maturação, principalmente o ácido málico.

Os vinhos Syrah produzidos na safra 2010 tiveram características muito parecidas, sendo que o fator que contribuiu para diferenças significativas foi a data de colheita. As uvas colhidas antecipadas (29/jan.) resultaram em vinhos de maior acidez

total em relação aos vinhos produzidos da segunda colheita (05/fev), fato já esperado. Em relação ao tempo de maceração, não houve diferença estatística.

Para a safra 2011 foi semelhante no comportamento da acidez total. Os vinhos produzidos das uvas colhidas na primeira data (02/jan) apresentaram valores estatisticamente diferentes da terceira colheita (21/fev). A redução da acidez total na maturação é principalmente devida a degradação do ácido málico (GIOVANINNI & MANFROI, 2009).

Isto mostra que para a variedade Syrah, o momento da colheita, independente das condições meteorológicas do ano, interferiu para que a acidez dos vinhos fosse diferente, diminuindo com o decorrer da maturação. Porém quando se comparam os valores de acidez entre as safras, fica claro que as condições de maturação da safra 2011, proporcionaram vinho de acidez menor, em relação aos da safra 2010, que na primeira data de colheita apresentaram valores de acidez acima do limite permitido pela legislação brasileira, conforme Brasil (2010). Estes resultados interferem de forma positiva em favor dos vinhos produzidos na safra 2011, visto que valores de acidez total não muito elevado em geral têm relação mais positiva com a qualidade dos vinhos tintos.

4.5.2 Polifenóis Totais

Para o ano de 2010, as concentrações de polifenóis totais nos vinhos não diferiram estatisticamente, tanto entre colheitas, como entre os tempos de maceração. O fator meteorológico teve influência muito grande neste sentido, por não ter possibilitado condições ideais de desenvolvimento da maturação tecnológica e fenólica. Porém, pode se verificar que os vinhos macerados em tempo mais longo (14 dias) apresentaram valores maiores do que as uvas maceradas no tempo padrão (7 dias). Observando isso, uma das possíveis explicações, deve-se ao fato de que estas uvas não conseguiram atingir maturação suficiente para que as estruturas responsáveis por se degradarem a medida que a maturação evolui, estivessem no ponto ideal de degradação, necessitando assim um período maior de maceração para extrair quantidades maiores de polifenóis totais.

No momento em que se cruzam os teores de polifenóis totais e antocianinas, os valores entram em desacordo. As concentrações de antocianinas não apresentaram diferenças estatísticas significativas, nem entre datas de colheita, nem entre tempos de maceração. Porém, os maiores valores foram observados nos vinhos de maceração padrão (7 dias). Isto já era esperado, pelo fato das antocianinas serem facilmente extraídas e terem alta afinidade com a água. Por isso, para explicar como os vinhos produzidos em macerações longas têm maior conteúdo de polifenóis totais, com menos concentração de antocianinas, observa-se os valores dos taninos. Estes, mesmo sem apresentar diferenças estatísticas entre colheitas e entre tempo de maceração, apresentaram valores maiores para as macerações longas (14 dias), ou seja, as concentrações de taninos tiveram relação direta com as concentrações de polifenóis totais. Para Amrani & Glories (1995), as antocianinas são facilmente solúveis em água, enquanto os taninos dependem de maior concentração de etanol para serem extraídos. Segundo Glories (2001), uvas fenolicamente maduras tem uma liberação rápida das antocianinas das cascas e dos taninos das cascas e das sementes, o que não foi observado na safra 2010. Quando as uvas têm baixa extratibilidade (alto índice de maturidade da célula) as remontagens favorecem a extração dos elementos e sua difusão.

Para a safra 2011, as maiores concentrações de compostos fenólicos foram encontrados nos vinhos oriundos da colheita mais tardia (21/fev). Condições meteorológicas boas, com baixa precipitação e alta insolação no período proporcionaram uma maturação com condições de bom desenvolvimento fenólico. Segundo Rosa (1987), a acumulação de antocianinas nas bagas é quase paralela a de taninos. Novamente, assim como na safra 2010, as maiores concentrações de antocianinas para esta data foram encontradas nos vinhos de tempo de maceração padrão, e a de taninos na de maceração longa. Isto se evidencia na maior concentração de polifenóis totais, encontrada no vinho produzido da uva colhida na colheita mais tardia (21/fev) e que teve maceração longa de 14 dias, novamente concordando com Ide et al (1993).

Quando se comparam as concentrações dos vinhos entre a safra 2010 e a 2011, nota-se claramente como a condição meteorológica influenciou na composição dos vinhos. Se for comparada a maior concentração encontrada entre todos os vinhos da safra 2010 ($693,24 \text{ mg/L}^{-1}$) contra a maior concentração da safra 2011 ($1445,55 \text{ mg.L}^{-1}$) constata-se uma diferença de 52 % em favor da safra 2011. Outro fato além das

condições meteorológicas durante a maturação fenólica, é que os vinhos da safra 2010 foram analisados com 7 meses a mais na garrafa, fato este que pode contribuir para reações dos polifenóis com inúmeros compostos presentes no vinho, acarretando assim perdas. Para Johnson (2008), na garrafa os taninos continuam a agir com os pigmentos e com os ácidos para formar novos componentes e moléculas maiores, que com o tempo precipitam.

Já em relação às variedades, as diferenças também são muito grandes ao compararmos as maiores concentrações de polifenóis encontradas nos vinhos de safra 2011. Para a variedade Syrah, a maior concentração de 1445,55 mg.L⁻¹ foi 41 % inferior a maior concentração nos vinhos da variedade Malbec (2474,15 mg.L⁻¹).

4.5.3 Antocianinas

Para a safra 2010, nos vinhos produzidos com uvas da primeira colheita (29/jan.), as concentrações para a maceração padrão (7 dias) e a maceração longa (14 dias) foram de 70,88 e 59,06 mg.L⁻¹. Isto quer dizer, que em relação ao momento da descuba, as concentrações foram 72 e 65% respectivamente menores nos vinhos. Para a segunda colheita (uma semana posterior) estes valores foram de 56 e 57% respectivamente para macerações padrão e longa. Com a maturação e envelhecimento do vinho tinto, a cor evolui do vermelho vivo para um vermelho acastanhado, correspondendo a um decréscimo do teor em antocianinas monoméricas e a um incremento em pigmentos poliméricos (SOMERS, 1971).

Estatisticamente, estes valores mensurados nos vinhos Syrah da safra 2010, não apresentaram diferenças significativas, o que nos faz presumir que em anos que as condições meteorológicas e a infestação de insetos são desfavoráveis a ponto de não permitir a maturação completa desta variedade na região central do RS, a colheita mais tardia e o tempo de maceração longo (14 dias) não foram suficientes para produção de vinhos com maiores concentrações de antocianinas totais.

Para a safra 2011, a situação foi distinta, conforme tabela 23. As condições meteorológicas foram muito diferentes do ano anterior, tendo um índice pluviométrico muito menor e quantidade maior de horas de insolação. Entre as datas de colheita e os tempos de maceração houve significantes diferenças estatísticas. Os vinhos que

apresentaram os maiores valores para concentração de antocianinas totais foram os produzidos a partir das uvas colhidas mais tardiamente (dia 21/fev). Observou-se também que os vinhos que tiveram macerações padrão (7 dias), apresentaram maiores concentrações de antocianinas em relação as macerações longas. Isto permitiu que os vinhos da variedade Syrah alcançasse concentrações de $415,65 \text{ mg.L}^{-1}$ para a maceração padrão (7 dias) e $357,87 \text{ mg.L}^{-1}$ para a maceração longa (14 dias). Sendo assim, o tratamento que apresentou a maior concentração de antocianinas totais no vinho foi o da uva colhida no dia 21/fev com 7 dias de maceração. A possibilidade da uva permanecer no campo por mais tempo, aumentando assim seu grau de maturação fenólica, combinado com um tempo de maceração adequado que reduziu as reduções nas concentrações durante a maceração pelos diversos fatores já citados contribuiu para isso. Segundo Kennedy & Gachons (2003) as antocianinas começam a se acumular na uva no pintor (*vérasion*) e continuam aumentando até a maturação completa.

Pérez-Magariño & Gonzales-San José (2006) estudou a concentração de antocianinas nos vinhos com 18 meses de idade, das variedades Cabernet Sauvignon e Tinto Fino colhidas em três datas distintas. Para a variedade Tinto Fino, os maiores valores foram encontrados nos vinhos produzidos na segunda e na terceira data de colheita. Para a variedade Cabernet Sauvignon os resultados foram semelhantes.

Comparando as safras 2010 e 2011 podem ser observadas diferenças nas concentrações de antocianinas nos vinhos. Os vinhos da safra 2011 apresentaram valores muito superiores. Um dos fatores principais foi a condição meteorológica, que no ano de 2010 apresentou excesso de chuvas e menos horas de sol para o vinhedo. Para Fogaça (2005), o clima influencia na relação açúcar/ácido, conteúdo de compostos fenólicos das uvas, entre outros fatores, registrados no momento da colheita. Quando o período da maturação se caracteriza por dias ensolarados, pouca chuva e temperaturas amenas, ocorre a inibição da podridão das uvas e a colheita pode ser feita quando os frutos apresentam casca, polpa e semente em estágio ideal de maturação. Nestas condições as bagas podem sintetizar mais pigmentos, açúcares, taninos e substâncias aromática (EMBRAPA, 2005). Comparando a maior concentração de antocianinas entre os vinhos da safra 2010 (de $91,88 \text{ mg.L}^{-1}$) e 2011 (de $415,65 \text{ mg.L}^{-1}$), verifica-se que as condições meteorológicas proporcionaram melhores condições para que as uvas pudessem desenvolver por um período mais longo de tempo sua maturação fenólica; a diferença nesta concentração chega a 78%.

Além das condições de maturação da uva, neste caso outro fator foi importante para tamanha diferença. O tempo que o vinho da safra 2010 ficou na garrafa foi maior que o de 2011, cerca de 7 meses. Este tempo pode ter possibilitado um número maior de reações que mudaram a estrutura das antocianinas. As seguintes reações envolvendo antocianinas podem ocorrer nos vinhos durante sua estabilização e a maturação (MANFROI & GIOVANINNI, 2009).

a) Condensação antocianina/tanino, catalisada pelo acetaldeído. É a mais importante reação química de polifenóis que ocorre nos vinhos, pois forma um composto antocianina-etil-tanino, bastante estável a agentes oxidantes.

b) Condensação direta antocianina/antocianina. Ocorre lentamente no vinho. A formação de altos teores destes compostos está associada a vinhos velhos que por consequência perdem suas principais características.

c) Degradação das antocianinas. Quimicamente mais instáveis que os taninos, no momento que o vinho apresenta baixa concentração de taninos, antocianinas ficam facilmente exposta a oxidação, levando a formação de ácidos fenólicos e outros fenóis, incolores ou amarelos.

d) Copigmentação.

Gonzales-Nevez et al (2008) avaliando a evolução da composição de antocianinas em vinhos Tannat durante o envelhecimento, verificaram que concentrações que no momento da descuba estavam em torno de 400 mg.L^{-1} , decaíram substancialmente após 12 meses de engarrafamento para 100 mg.L^{-1} .

4.5.4 Taninos

Os valores das concentrações de taninos para os vinhos da safra 2010, não foram diferentes estatisticamente, apesar de mostrarem uma tendência de aumento, à medida que a maturação da uva evoluiu e o tempo maceração foi maior. Porém, com a influência das condições meteorológicas que não possibilitaram uma maturação fenólica ideal das uvas, estes vinhos podem conter taninos de baixa qualidade sensorial. Segundo Ribéreau-Gayon et al (2006), uvas imaturas tem cascas com baixa concentração de antocianinas e taninos relativamente simples que não perderam sua reatividade, e sementes com grandes teores de taninos pouco polimerizados, que portanto, não perderam também sua reatividade.

As diferenças entre as safras 2010 e 2011 são grandes em relação a concentração de taninos. Comparando o vinho com maior concentração do ano de 2010, com 0,98, contra 1,30 g.L⁻¹ da safra 2011, vê-se uma diferença de 25%. As condições meteorológicas e o tempo de engarrafamento podem ter contribuído para isto.

A safra 2011, no qual as condições meteorológicas foram mais favoráveis que a de 2010 e proporcionou à uva permanecer mais tempo nas videiras em maturação, ocasionou significantes diferenças estatísticas entre vinhos oriundos de colheitas diferentes e tempos de macerações diferentes. Analisando os dados, pode-se ver que os maiores valores foram encontrados nos vinhos das uvas colhidas mais tardiamente. A metodologia utilizada neste trabalho analisa os taninos polimerizados, ou seja, as proantocianidinas. Sendo assim, as maiores concentrações encontradas na colheita mais tardia estão de acordo com Manfroi & Giovannini (2009) que citam que com a maturação fenólica, os taninos da semente se polimerizam, há um aumento das concentrações de antocianinas e taninos na película, que reagem de forma mais contundente, proporcionando um número maior de compostos polimerizados. Ribéreau-Gayon et al (2006) citam que uvas maduras se caracterizam por ter cascas ricas em antocianinas e taninos complexos, relativamente inativos, enquanto que as sementes apresentam baixo teor de taninos polimerizados que reagem fortemente com proteínas. Desta forma, pode-se afirmar que os taninos presentes nos vinhos das uvas mais maduras são de boa qualidade, uma vez que são polímeros que possivelmente não causarão uma elevada adstringência, melhorando a qualidade do vinho.

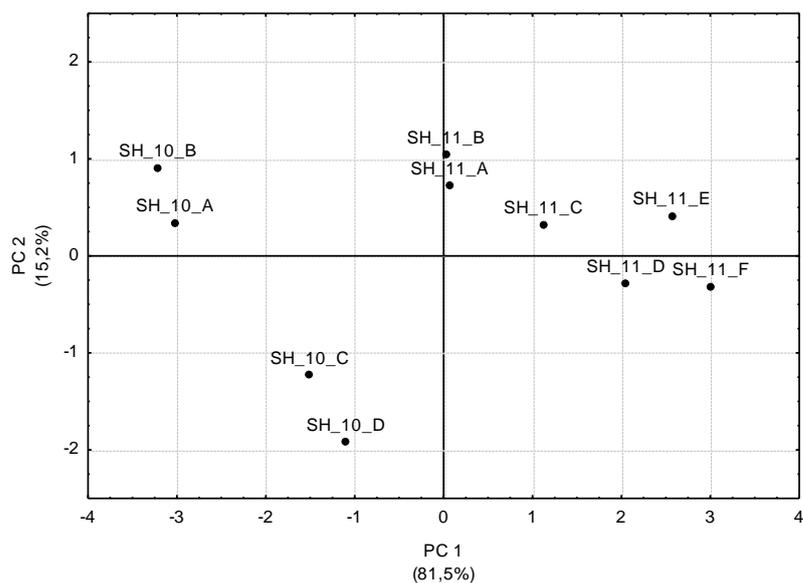
Em relação ao tempo de maceração, a maior concentração encontrada ($1,3 \text{ g/L}^{-1}$) foi para o vinho produzido das uvas colhidas mais tardiamente e com o tempo de maceração mais longo. As maiores extrações de taninos das cascas e sementes durante a maceração se dão a medida que o volume de etanol aumenta. Quando o álcool etílico começa a ser formado, os taninos extraídos são os que se encontram na parede celular da película, os quais são “suaves”. A medida que aumenta a concentração de álcool, aumenta a extração dos taninos “rústicos” e agressivos da sementes (MANRFOI & GIOVANINNI, 2009). O etanol tem a função de desintegrar as membranas vacuolares e celulares facilitando a liberação de taninos ligados a ela (KENNEDY, 2008). Os resultados, novamente entram em acordo aos encontrados por Vila (2002) que ao comparar tempos de maceração quanto a extração de proantocianidinas, verificou maiores concentrações para as macerações de 10 dias, comparadas com as de 5 dias.

É preciso observar, que o maior conteúdo de taninos nem sempre significa melhor qualidade nos vinhos jovens. Segundo Zamora (2011), as seguintes reações que ocorrem com os taninos, condizionarão algumas características nos vinhos: união antocianina-proantocianidina (taninos condensados) dá estabilidade de cor e diminui a adstringência, enquanto que a união entre taninos condensados aumentam a polimerização, precipitação e a adstringência, diminuindo o sabor amargo. Por estes motivos, a influência que o tempo de maceração tem sobre a extração de taninos durante a maceração, apesar do contexto geral dos dados mostrarem que macerações longas contribuíram para a maior concentração de taninos nos vinhos, o acompanhamento da evolução dos taninos durante o envelhecimento e a análise sensorial seriam peças agregadoras para determinar quando estes vinhos alcançariam o momento ideal para o consumo.

4.5.5 Análise de Componente Principal (PCA)

A Análise de Componente Principal, sigla em inglês (PCA), foi aplicada em todos os vinhos da variedade Syrah, safras 2010 e 2011. Os resultados são apresentados nas figuras 30a e 30b.

a)



b)

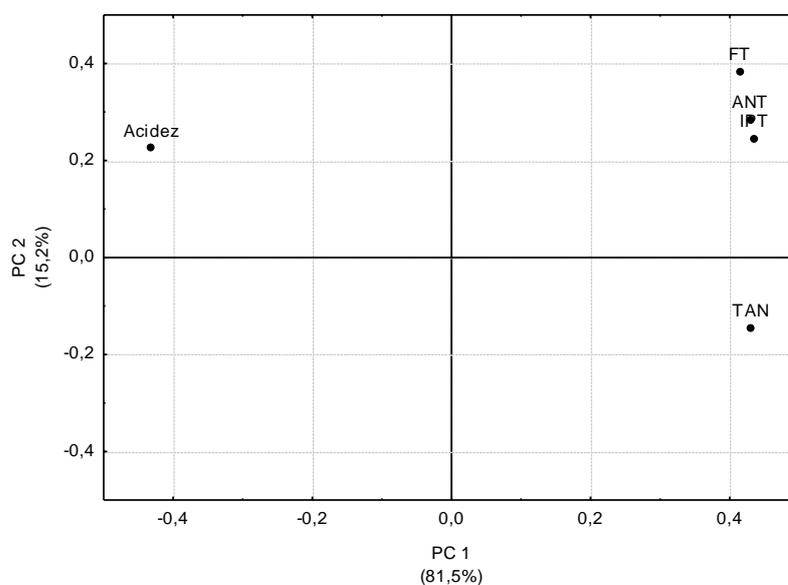


Figura 30 - PCA dos vinhos Syrah. a) Variação entre anos e datas: Safra 2010 (SH_10), safra 2011(SH_11), 1ª colheitas (A e B), 2ª colheita (C e D), 3ª colheita (E e F). b) variação entre os parâmetros analisados: FT (polifenóis Totais), ANT (antocianinas), TAN (taninos), IPT (Índice Polifenólico Total).

Pode-se observar que as variáveis foram explicadas conforme a safra e data de colheita (Figura 30a) e conforme a qualidade dos parâmetros de maturação estudados (Figura 30b). Através da PCA, 96% da variação entre as variáveis analisadas para as amostras dos vinhos Syrah foram explicadas

Assim como nos vinhos Malbec, houve uma clara separação dos vinhos produzidos entre as safras 2010 e 2011. Os vinhos produzidos na safra 2010 foram reunidos no escore negativo do componente 1, principalmente os da primeira colheita, pelo fato de terem uma relação maior com a acidez, comparando com os vinhos da safra 2011, devido ao fato das condições de maturação das uvas não terem sido boas, diminuindo assim a degradação dos ácidos orgânicos. Houve também uma separação nítida entre os vinhos de distintos momentos de colheita para a safra 2010. Os vinhos da segunda data de colheita diferiram dos da colheita antecipada devido ao fato de apresentarem menor valor de acidez e maiores conteúdos de antocianinas, taninos e IPT. Coincidentemente, as uvas colhidas na segunda data foram mais afetadas por doenças fúngicas e ataque de insetos, o que pode ter contribuído para o aumento de alguns polifenóis de defesa, em resposta à agressão. O resveratrol é sintetizado por diversos vegetais em resposta a condições adversas, como estresse, radiação UV e infecção por fungos (FLOREANI et al., 2003). No mesmo sentido, os vinhos da safra 2010, estão no escore negativo do componente 1, enquanto os índices de polifenóis totais, antocianinas e taninos estão no escore positivo, mostrando que a relação entre a safra 2010 e a acumulação e extração destes compostos, não foi tão positiva quanto a safra 2011, principalmente devido aos fatores meteorológicos e maturação.

Quanto a safra 2011, os vinhos foram separados pelo escore positivo do componente 1, que é relacionado com as maiores concentrações de polifenóis totais, antocianinas e taninos, comparado com a safra 2010. As condições meteorológicas proporcionaram o bom desenvolvimento da maturação fenólica para as uvas da safra 2011, apresentando assim também menor acidez em relação aos vinhos da safra 2010. Quanto a diferenciação devido a influência da data de colheita nos vinhos, ficou nítido que a medida que a uva teve melhores condições de maturação devido ao maior tempo no campo com tempo seco e maior insolação, a acidez nos vinhos diminuiu, as concentrações de antocianinas, taninos e polifenóis totais aumentaram, resultando assim em melhores qualidades de coloração, corpo e aroma aos vinhos.

5. CONCLUSÕES

Em relação às diferentes safras, o perfil de extração dos compostos fenólicos e concentração nos vinhos foi influenciado pelas condições de maturação das uvas. Anos com condições menos favoráveis de maturação da uva como da safra 2010, produzem vinhos, de maneira geral, com menores concentrações extraídas de polifenóis totais e antocianinas durante a maceração e nos vinhos em relação a safras em que as condições de maturação das uvas são melhores, como a safra 2011.

Em relação à influência dos momentos de colheita, na variedade Syrah colheitas tardias com boas condições meteorológicas proporcionam para os vinhos maiores quantidades de antocianinas, fenóis totais e taninos que colheitas mais precoces. Já para variedade Malbec o comportamento foi semelhante com exceção da quantidade de taninos. Aparentemente as condições meteorológicas afetam mais a variedade Syrah que a Malbec, embora esta última seja um pouco mais precoce que a primeira.

Quanto ao tempo de maceração, de forma geral, macerações longas como as de 14 dias proporcionam maiores concentrações de polifenóis totais e taninos nos vinhos. Já as macerações curtas de 7 dias, de forma geral, proporcionam maiores concentrações de antocianinas. Considerando que as antocianinas necessitam de copigmentos como os taninos para a cor permanecer estável durante o envelhecimento do vinho, as macerações longas proporcionam melhores condições para se produzir um vinho equilibrado e com boa longevidade.

Concluindo, a combinação entre safras com boas condições meteorológicas, colheitas mais tardias, tempo de maceração entre 7 e 14 dias possibilitam elaboração de vinhos com maior potencial de qualidade. Todas estas conclusões podem ser associadas a um trabalho futuro de análise sensorial destes vinhos, confirmando assim de forma efetiva se as conclusões aqui encontradas refletem na qualidade do produto final.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, D.O.; SCHOLZ, R.C. Tannins – the problem of extraction. Proceedings of the 13th Australian Wine Industry Technical conference (Blair, R.J. et al. eds.). **Australian Society for Viticulture and Oenology**: Adelaide. p. 160–164, 2008.

ALBERT, A. Z. **Syrah/Shiraz: uma mesma uva no velho e no novo mundo**. Disponível em: <<http://winexperts.terra.com.br/arquivos/varietais04.html>>. Acesso em: 10 jun. 2010.

AMERINE, M.A.; OUGH, C.S. **Analisis de vinos e mostos**. Ed. Acribia. Zaragoza, 1976. 157p.

AMERINE, M.A; OUGH,C.S. **Methods for the analysis of must and wine**. New York: John Wiley and Sons. 341p. 1987.

AMRANI, K.; GLORIES, Y. Tanins et anthocyanes: localization dans la baie de raisin et mode d´extraction. **Revue Franç. Enol.** 153:28–31, 1995.

ARNOLD, R. NOBLE, A.C. Bitterness and adstringency of grape seed phenolics in a model wine solution. **Am. J. Enol. Vitic.**, 29: 150-152, 1978.

ARNOLD, R.A., A.C. NOBLE, V.L. SINGLETON. Bitterness and astringency of phenolic fractions in wine. **J. Agric. Food Chem.** 28:675-678, 1980.

BATISSE, C., BURET, M., COULOMB, P.J. Biochemical differences in cell wall of cherry fruit between soft and crisp fruit. **J. Agric. Food Chem.** 44, p.453-457, 1996.

BEVILAQUA, G. A. P. Avaliação físico-química durante a maturação de videiras cultivadas no Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Agrociência**, v.1, nº 3, 151-156, Set.-Dez., 1995.

BOULTON, R. The copigmentation of anthocianins and its role in the color of red wine: a critical review. **Am. J. Enol. Viticult**, 52: 2, 2001.

BRASIL, **Portaria nº 299 do dia 17 de junho de 2010**, MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, dispõe o Projeto de Instrução Normativa que aprova a lista de Práticas Enológicas Lícitas, 2010.

CABRITA, M. J; SILVA, R. J; LAUREANO, O. **Os compostos polifenólicos das uvas e dos vinhos**. I Seminário Internacional de Vitivinicultura. Instituto Superior de Agronomia, Universidad Técnica de Lisboa, 2003.

CATANIA, C.; AVAGNINA, S. **CURSO SUPERIOR DE DEGUSTACION DE VINOS**. EEAMENDOZA, INTA, 2007.

CHEYNIER, V. SOUQUET, J. KONTEK, A. MOUTOUNET, M. Anthocyanin degradation in oxidizing grape must. **J. Sci. Food Agric.** 66 : 283-288, 1994.

CHEYNIER, V.; PRIEUR, C.; GUYOT, S.; RIGAUD, J.; MOUTOUNET, M. The structures of tannins in grapes and wines and their interactions with proteins. In: **Wine: nutritional and therapeutic benefits**, Vol. 661. Eds. T.R. Watkins, American Chemical Society: Washington, DC. pp. 81–93, 1997.

COOMBE, B.G. Influence of temperature on composition and quality of grapes. **Acta Hort.** 206, 23-35, 1987.

CRAVERO, M. C.; DI STEFANO, R. I composti fenolici e l'origine varietale delle uve. **Riv. Vitic. Enol.**, 1: 33-44, 1990.

DAUDT, C. E. Determinação da fermentação malolática em vinhos através da cromatografia de papel. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria, RS, v.1, n.3, p.81-83, 1971.

DAUDT, C.E. et al. Possibilidades de produção de *Vitis vinifera* em Uruguaiana e vizinhanças. **Revista Centro de Ciências Rurais**, v.3, n.1-4, p.163-163, 1973.

DAUDT, C. E.; POLENTA, A. G. Phenols from Cabernet Sauvignon and Isabel must submitted to several treatments. **Journal Science Technology Tonnellerie**, v.5, p.57-64, 1999.

DI STEFANO, R. CIOL, W. G. Formazione di antociani polimeri in presenza di Xavani Ed evoluzioni degli antociani monomeri durante la fermentazione. **Riv. Vitic. Enol.** 36: 325-337, 1983.

DI STÉFANO, R., BORSA, D., BOSSO, A.; GARCIA, E. Sul significato e sui metodi di determinazione dello stato di maturità dei polifenoli. **L'Enologo**, (v ou n) 12: p. 73–76, 2000.

DINIZ, B. C. R.; PEREIRA, G. E.; OLIVEIRA, V. S.; ARAUJO, A. J. B.; COSTA, T. R. Caracterização físico-químicas de vinhos Syrah em diferentes tempos de maceração no vale do Submédio São Francisco. XXII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Salvador, BA.....**Anais**, 2010.

DOCOS, T.; WILLIAMS, P.; MOUTOUNET, M.; PELLERIN, P. Les polisaccharides du vin. **Bulletin de l'O.I.V** (837-838): 785-792, 2000.

DOKOOZLIAN, N. K.; KLIEWER, W. M. Influence of light on grape berry growth and composition varies during fruit development. **Journal of American Society of Horticultural Science**, v.121, p.869-874, 1996.

DOWNEY, M. O., HARNEY, J. S., ROBINSON, S. P. Analysis of tannins in seeds and skins of Shiraz grapes throughout berry development. **Aust. J. Grape Wine Res.**, 9, 15-27, 2003.

EMBRAPA. **Conhecendo o essencial sobre uvas e vinhos**. Celito Criverello Guerra, Francisco Mandelli, Jorge Tonietto, Mauro Cezar Zanús e Umberto Almeida Camargo – Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2005. 70p.: - (Documento 48), 2005.

EMBRAPA. **Viticultura Brasileira: Panorama 2010**. Loiva Maria Ribeiro Mello.

Disponível em:

<http://www.uvibra.com.br/pdf/Panorama%202010%20%20Vitivinicultura%20Brasileira.pdf> Acesso em: 29. set. 2011.

FALCÃO, L. D.; BARROS, D. M.; GAUCHE, C.; LUIZ, M. B. Copigmentação intra e intermoleculares de antocianinas: uma revisão. **B. CEPPA**, Curitiba, v. 21, n. 2, p. 351-366, jul/dez. , 2003.

FLOREANI, M.; NAPOLI, E.; QUINTIERI, L.; PALATINI, P. Oral administration of trans resveratrol to guinea pigs increases cardiac DT-diaphorase and catalase activities, and protects isolated atria from menadione toxicity. **Life Sci**. 72: 2741-50. 2003.

FOGAÇA, A. O. **Avaliação do estado nutricional de vinhedos e sua correlação com a produção de uvas viníferas de qualidade**. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Maria. 2005

FOGAÇA, A. O.; DAUDT, C.E. Efeito do ácido tartárico nos valores de potássio, acidez titulável e pH durante a vinificação de uvas Cabernet Sauvignon. **Ciência Rural**, vol. 38, num. 8, novembro, pp. 2345-2350, 2008.

FULCRAND, H.; ATANASOVA, V.; SALAS, E.; CHEYNIER, V. The fate of anthocyanins in wine: Are there determining factors? *In Red Wine Color: Revealing the Mysteries*. A.L. Waterhouse and J.A. Kennedy (Eds.), pp. 68-85. Am. Chemical Society, Washington, DC., 2004.

GALIOTTI, H. Los taninos enológicos: revisión. **Revista Enologia**, v. 3, n. 6, p. 28-34, 2007.

GENY, L.; SAUCIER, C.; BRACCO, S.; DAVIAUD, F.; GLORIES, Y. Composition and cellular localization of tannins in grape seeds during maturation. **J. Agric. Food Chem.** 51, 8051-8054, 2003.

GIOVANINNI, E.; MANFROI, V. **Viticultura e Enologia: elaboração de grandes vinhos nos terroirs brasileiros/** Parte I. Eduardo Giovaninni; Vitor Manfroi. – Bento Gonçalves : IFRS, 2009.

GIRARD, B.; KOPP, T. G.; REYNOLDS, A. G.; CLIFF, M. A. Influence of vinification treatments on aroma constituents and sensory descriptors of Pinot noir wines. **Am. J. Enol. Viticult.**, 48, 198–206, 1997.

GLORIES Y. La couleur des vins rouges. II - Mesure, origine et interprétation. **Conn. Vigne Vin**, 18 (4): 253-271, 1984.

GLORIES, Y.; RIBÉREAU-GAYON, P. Phenolics in grapes and wines, 247-256. **Aust. Ind. Publ.**, Adelaide, 1987

GLORIES Y. Caracterisation du potentiel phénolique: Adaptation de la vinification. **Progrès Agricole et Viticole**, 118:347- 351, 2001.

GOLDNER, M. C. **Caracterización sensorial y físicoquímica de vinos Chardonnay y Malbec de distintas regiones vitivinícolas argentinas**. Tese de Maestria de Enologia. UNiversidad de Buenos Aires-ARG, 189p, 2008.

GONZÁLEZ-NEVES, G.; GIL, G.; BARREIRO, L., FERRER, M Effect of Different Vineyard Treatments on the Phenolic Contents in Tannat (*Vitis vinifera* L.) Grapes and their Respective Wines. **Food Science Technology International**; 8(5), p. 315–317, 2002.

GONZALES-NEVES, G.; BARREIRO, L.; GIL, G.; FRANCO, J; FERRER, M.; CARBONNEAU, A; MOUTOUNET, M. Anthocyanic composition of Tannat grapes from the South region of Uruguay. **Analytica Chimica Acta**: 513, 197-202, 2004.

GONZALES-NEVES, G.; BARREIRO, L.; GIL, G. Composición fenólica de las uvas de las principales variedades tintas de *Vitis vinifera* cultivadas en Uruguay. **Agrociencia**. Vol.X N° 2 pág. 1 – 14. 2006.

GONZALES-NEVES, G.; BARREIRO, L.; GIL, G.; CHARAMELO, D.; BALADO, J.; BOCHICCHIO, R.; GATTO, G.; TESSORE, A. Extracción de polifenoles durante la maceración, en la vinificación en tinto clásica. **Revista Enologia**, n. 4, Año IV Septiembre-October, 2007.

GONZALES-NEVES, G.; G.; BARREIRO, L.; GIL, G. Diferencias entre los perfiles antocianicos de extractos de hollejos, uvas y vinos de variedades tintas de *Vitis vinifera*. **Revista Enologia**, n. 4, Año V Septiembre-October, 2008.

GONZALES-NEVES, G. La vinificación en tinto. I Curso de Posgrado y educación permanente: Producción de Vino Tinto. Facultad de Agronomía, Universidad de la República. Montevideo, Abril-Mayo, 2011

GUERRA, C. C.; DAUDT, C. E.; RIZZON, L. A. Evolução dos teores dos ácidos tartárico e málico durante a maturação de uvas tintas. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, Brasília v. 27, n.3, p.479-491, 1991.

GUERRA, C.C. Influência de parâmetros enológicos de maceração na vinificação em tinto sobre a evolução da cor e a qualidade do vinho. In: X Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia, Bento Gonçalves. Bento Gonçalves-RS: Embrapa Uva e Vinho, **Anais**. p. 15-18. 2003

GUERRA, C. C.; ARCARI, G. S. Correlação entre tempo de maceração e extração de antocianinas e taninos para validação de método de avaliação do perfil polifenólico. In: XII Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia, Bento Gonçalves-RS: Embrapa Uva e Vinho. 185p, **Anais**....2008.

GUILLOUX, M. **Evolution des composés phénoliques de la grappe pendant la maturation du raisin; influence des facteurs naturels**. Bordeaux, France: Université de Bordeaux. Thèse de Docteur, 1981.

HANLIN, R. L.; HRMOVA, M.; HARBERTSON, J. F.; DOWNEY, M. O. Review: condensed tannin and grape cell wall interactions and their impact on tannin extractability into wine. **Aust. J. Grape Wine Res.** V 16 : 173-188, February, 2010.

HASLAM, E. In *Vino varitas: oligomeric procyanidins and the aging of red wine*. **Phytochemistry**, 16: 1625-1670, 1980.

HARBERTSON, J.F.; KENNEDY, J.A.; ADAMS, D.O. Tannin in skins and seeds of Cabernet Sauvignon, Syrah, and Pinot Noir during ripening. **Am. J. Enol. Viticult.** 53, 54–59, 2002.

HERNÁNDES, M. R. **Medida del color de la uva y del vino y los polifenoles por espectrofotometría.** In: Curso de Viticultura para Aficionados en 20 lecciones . Haro: La Rioja, 2004.

HRAZDINA, G. JENSEN, R. A. Spatial organization of enzymes in plant metabolic pathways. **Ann. Rev. Plant. Physiol. Plant. Mol. Biol.**, 43: 241-267, 1992.

IDE, G.M. **Evolução dos compostos fenólicos na maturação da uva e no tempo de maceração do vinho.** 1992. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Maria, 1992.

IDE, G.M., RIZZON, L.A., DAUDT, C.E. Influência do tempo de maceração do vinho Isabel e Merlot. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.27, n.2, p.88-95, 1993.

JACKSON, R. S. **Wine Science: principles and applications.** Third Edition. Ed Elsevier Inc. San Diego: Ed. Academic Press, 747p, 2008.

JOHNSON, H. **Atlas mundial do vinho/** Hugh Johnson e Jessica Robinson – Tradução de Fátima Santos, Renato Rezende, Ricardo Rosenbush – Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2008.

JOHNSON, T.; NAGEL, C.V. Composition of Central Washington grapes during maturation. **Am. J. Enol. Vitic**, v.27, n.1, p.15-20, 1976.

JONES, G. V. Climate change: observations, projections, and general implications for viticulture and wine production. XII Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia, Bento Gonçalves - RS – **Anais...**2008.

JUNQUERA, B.; ROBREDO, L.M.; DIEZ,C. Influencia de la procedencia geográfica y varietal en el comportamiento de ácidos y azúcares de la uva a lo largo de la maduración. **Anales de Edafología y Agrobiología**, v.47, p.1619–1634. 1988.

- KANTZ, K.; SINGLETON, V.L. Isolation and determination of polymeric polyphenols using Sephadex LH-20 and analysis of grape tissue extracts. **Am. J. Enol. Vitic.** 41(3), 223-228, 1990
- KENNEDY, J.A.; MATTHEWS, M.A.; WATERHOUSE, A.L. Changes in grape seed polyphenols during ripening. **Phytochemistry** - 55, 77-85, 2000.
- KENNEDY, J. A.; GACHONS, C. P. Phenolic extraction in red wine production. **J. Agric. Food Chem.** , 51 (20), pp 5877-5881, 2003.
- KENNEDY, J. A. Grape na wine phenolics: Observations and recent findings. **Cien. Inv. Agr.** 35(2) : 107-120, 2008.
- LABARBE. B., CHEYNIER. V., MOUTOUNET. M., BERGER. J. L. **Phenolic composition of *Vitis vinifera* c.v. Gamay Noir**. Oenologie 6^o Symposium International d'Oenologie. Editions Tec&Doc: 169-171, 1999.
- LEIFERT, R. W.; ABEYWARDENA, M. Y. Cardioprotective actions of grape polyphenols. **Nutrition Research** 28, 729-737, 2008.
- LIMA, L.L.A. **Caracterização e estabilização de vinhos elaborados no Vale do Submédio São Francisco**. Tese. Universidade Federal de Pernambuco, 2010.
- MAMEDE, M. E. O.; PASTORE, G. M. Compostos fenólicos do vinho: Estrutura e ação antioxidante. **B CEPPA**, Curitiba, v. 22, n. 2, p. 233-252, 2004.
- MANDELLI, F. ; BERLATTO, M. A. ; TONIETTO, J. ; BERGAMASCHI, H. . Fenologia da videira na Serra Gaúcha. **Pesquisa Agropecuária Gaúcha**, Porto Alegre, v. 9, n. 1-2, p. 129-144, 2003.
- MANFROI, V.; GIOVANINNI, E. **Viticultura e Enologia: elaboração de grandes vinhos nos terroirs brasileiros/ Parte II**. Eduardo Giovaninni; Vitor Manfroi. – Bento Gonçalves : IFRS, 2009.
- MARKAKIS, P. **Stability of anthocyanins in foods. Anthocyanins as Food Colours**. Academic Press Inc. London, UK. p.163-180, 1982.

MAUJEAN, A.; BRUN, O.; VESSELLE, G.; BUREAU, G.; BOUCHER, J. M.; COUSIN, M.; FEUILLAT, M. Étude de la maturation de cépages champenois. Modeles de prévision de la date de vendange. **Vitis**, Siebeldingen, 22 : 137-150, 1983.

MAZZA, G.; MINIATI, E. Anthocyanins in fruits, vegetables and grains. Boca Raton-Florida. (USA):CRC Press, 1993.

MELLO, L. M. R. de. **Viticultura Brasileira: Panorama 2010**. Disponível em: <http://www.uvibra.com.br/pdf/Panorama%202010%20%20Vitivinicultura%20Brasileira.pdf> Acesso em: 29. junho. 2011.

MIRABEL M.; SAUCIER C.; GUERRA C.; GLORIES Y. Copigmentation in model wine solutions: occurrence and relation to wine aging. **Am. J. Enol. Vitic.**, 50: 211-218, 1999.

MOTA, F. S.; BEIRSDORF, M. I. C.; ACOSTA, M. J. C. et al. **Zoneamento climático para a cultura da videira no Rio Grande do Sul**. Indicação de Pesquisa, n.112, Instituto de Pesquisa e Experimentação Agropecuária do Sul, Pelotas, 12p, 1974.

MPELASOKA, B.S. et al. Review of potassium nutrition in grapevines with special emphasis on berry accumulation **Aust. J. Grape Wine Res.**, Adelaide, v.9, n.3, p.154-168, 2003.

OBRADOVIC, D. Grape-derived tannins and their applications. **Australian & New Zealand Grapegrower and Winemaker**, 509: 66-73, 2006.

OH, H. I. et al. A. Hydrophobic interactions in tannin-protein complexes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Washington, v. 28, p.394-402, 1980.

OJEDA, H. et al. Influence of pre and postverasion water deficit on synthesis and concentration of skin phenolic compounds during berry growth os *Vitis vinifera* cv. Shiraz. **Am. J. Enol. Viticult.** 53, 261-267. 2002.

OJEDA, H.; DELOIRE, A.; WANG, Z.; BARBONNEAU, A. Determinación y control Del estado hidico de la vid. Efectos morfológicos y fisiológicos de la restricción hídrica em vides. **Revista Enologia**, N.6, Año V, Noviembre-Diciembre, 2008.

ORTEGA-REGULES, A.; ROS-GARCÍA, J.M.; BAUTISTA-ORTIN, A.B., LÓPEZ-ROCA, J.M.; GÓMEZ-PLAZA, E. Changes in skin cell wall composition during the maturation of four premium wine grape varieties. **Journal of the Science of Food and Agriculture** 88, 420–428, 2008.

PEREZ-MAGARIÑO, S.; GONZALES-SAN JOSE, L. M.; Polyphenols and coulor variability of red wines made from grape harvested at different ripeness grade. **Food Chemistry**, 96 : 197-208, 2006.

PEYNAUD, E. **Enologia Practica**: conocimiento y elaboración del vino. Madrid. Ediciones Mundi-Prensa. 406p., 1989

POLENTA, J. R. **Evolução dos compostos fenólicos durante a fermentação de mostos provenientes de três regiões do Rio Grande do Sul submetidos a diferentes tratamentos**. 155f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Maria, 1996.

POTTER, G. H. **Efeito da desfolha e do armazenamento de cachos em câmara fria antes do esmagamento em uvas e vinhos Chardonnay e Cabernet Sauvignon da Região da Campanha Gaucha**, 109f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Maria, 2009.

PRIEUR, C.; RIGAUD, J.; CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, M. Oligomeric and polymeric proanthocyanidins from grape seeds. **Phytochemistry**, 36 : 781–784, 1994.

REGAZZI, A.J. Teste para verificar a identidade de modelos de regressão e a igualdade de parâmetros no caso de dados de delineamentos experimentais. **Revista Ceres**, v.46, n.266, p.383-409, 1999.

REGAZZI, A.J.; SILVA, C.H.O. Teste para verificar a igualdade de parâmetros e a identidade de modelos de regressão não-linear. I. dados no delineamento inteiramente casualizado. **Revista de Matemática e Estatística**, v.22, n.3, p.33-45, 2004.

RENAUD, S.; DE LORGERIL, M. Wine, alcohol, platelets, and the French paradox for coronary heart disease. **Lancet**.;339:1523–1526, 1992.

RIBÉREAU-GAYON, P.; STONESTREET, E. Le dosage des anthocianes dans le vin rouge. **Bulletin de la Société Chimique de France**, Paris, v.9, n.419, p.2649-2652, 1965.

RIBÉREAU-GAYON, P. Le dosage des composés phénoliques totaux dans les vins rouges. **Chim. Anal.**, 52, 627-631, 1970.

RIBÉREAU-GAYON, P. Intervention des antocyanines et des tanines dans l'interprétation chimique de la couleur des vins rouges. **III Cngres. Internaz. S. Michele A. A.**, 1971.

RIBÉREAU-GAYON, P. Evolution des composés phénoliques au cours de la maturation du raisin. **Connaissance vigne et vin**, 2: 161-175, 1972.

RIBÉREAU-GAYON, P. **The Anthocyanins of Grapes and Wines, em: Anthocyanins as Food Colours**. Editado por P. Markakis, Academic Press, New York. p.209-243, 1982.

RIBÉREAU-GAYON, J.; PEYNAUD, É.; RIBÉREAU-GAYON, P.; SUDRAUD, P. **Carattere dei vini, Maturazione dell'uva, Lieviti e batteri**: trattato di scienza e tecnica enologica. Brescia: AEB, v. 2, 424 p. 1986.

RIBÉREAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D. **Handbook of Enology - Volume 2: The Chemistry of Wine**. 2 ed. John Wiley and Sons, p. 451, 2006.

ROBERTSON, G.L.; ESCHENBRUCH, R.; CRESSWELL, K.J. Seasonal changes in the pectic substances of grapes and their implication in juice extraction. **Am. J. Enol. Viticult.** 31, 162-164, 1980.

ROGIERS, S.Y. et al. Mineral sinks within ripening grape berries *Vitis vinifera* L. **Vitis**, Alemanha, v.45, n.3, p.115-123, 2006.

ROMERO-CASCALES, I.; ORTEGA-REGULES, A.; LÓPEZROCA, J.; FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, J., GÓMEZ-PLAZA, E. Differences in anthocyanin extractability from grapes to wines according to variety. **Am. J. Enol. Viticult.** 56(3): 212-219, 2005.

ROSA, T. **Tecnologia del vino tinto**. Ediciones Mundi Prensa, 1987.

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

ROSON, J. P.; MOUTOUNET, M. Quantite' d'anthocyanes et de tanins des raisins de quelques cépages du sud-ouest en 1988 et 1989. **Rev. Fr. Oenol.** 135: 17-27, 1992.

SACCHI, K., BISSON, L., ADAMS, D. A review of the effect of winemaking techniques on phenolic extraction in red wines. **Am. J. Enol. Vitic.**, 56, 197-206. 2005.

SAINT-CRICQ, N.; VIVAS, N.; GLORIES, Y. Maturité phénolique: définition et contrôle. **Rev. Fr. Oenologie**, v. 173, p. 22-25, 1998.

SANTIAGO, V. G. et al. Caracterização polifenólica dos vinhos tropicais elaborados no Vale do Submédio São Francisco. **X JORNADA DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO – JAPEX – UFRPE**: Recife, 18 a 22 de outubro, 2010.

SAUCIER, C. **Les tannins du vin: Etude de leur stabilité colloïdale**. Thesis, Université Bordeaux II, Francia, 1997.

SAUCIER, C.; ROUX, D.; GLORIES, Y. Interacciones entre los taninos y los coloides. Descubrimientos acerca de los “buenos” y “malos” taninos. Los colóides y El volumen em boca de los vinos. **Resumenes Reunion Lallemand**. 27-29 de Mayo. Montreal. Canadá, 1999.

SINGLETON, V. ; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **Am. J. Enol. Viticult.**, v. 27, n. 4, p. 144-158, 1965.

SOMERS, T. C. The polymeric nature of wine pigments. **Phytochemistry**, 10: 2175-2186, 1971.

SOMERS, T.C.; EVANS, M.E. Grape pigment phenomena: Interpretation of major colour losses during vinification. **J. Sci. Fd. Agric.** 30: 623-633, 1979.

SOUSA, J. S. I. **Viticultura brasileira: principais variedades e suas características**. Piracicaba: FEALQ. 368p, 2002.

SPRANGER-GARCIA, M. I., BELCHIOR, A. O., LEANDRO, M. C., SANTOS, C. Estabilidade Físico-química e biológica de concentrados de pigmentos antociânicos obtidos de bagaço de uva. **Ciência Téc. Vitiv.**, 9: 143-159, 1990.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM - SAS. **The SAS system for windows**. v.9.0 Cary: SAS Institute Inc., 2002.

THORNGATE, J. The physiology of human sensory response to wine: a review. **Am. J. Enol. Vitic.** 48: 271-279, 1997.

VERNHET, A.; DUPRE, K.; BOULANGE-PETERMANN, L.; CHEYNIER, V.; PELLERIN, P. Y MOUTOUNET, M. Composition of Tartarate Precipitates Deposited on Stainless Steel Tanks During the Cold Stabilization of Wines. Part II. Red Wines. **Am. J. Enol.Vitic.**, 50: 398-403, 1999.

VIDAL, S.; WILLIAMS, P.; O'NEILL, M. A.; PELLERIN, P. Polyssaccharides from grape berry cells walls. Part I: tissue distribution and structural characterization of the pectic polysaccharides. **Carbohydrate Polymers**, 45 : 315-323, 2001.

VILA, H. Efecto Del tiempo de maceración sobre color, la composición tânica y la adstringência de vinos Cabernet Sauvignon y Malbec. Tesis de Maestria de Viticultura y Enologia. Universidade Nacional de Cuyo, Argentina, 67p, 2002.

VILA, H.; CATANIA, C.; OJEDA, O. Efecto Del tiempo de maceración sobre el color, la composición tânica y la astringencia de vino Cabernet Sauvignon y Malbec de Argentina. X Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia, Bento Gonçalves-RS: Embrapa Uva e Vinho. 185p, **Anais....**2003.

ZAMORA, F. El oxigenio y el vino. I Curso de Posgrado y educacion permanente: Produccion de Vino Tinto. Facultad de Agronomia, Universidad de la Republica. Montevideo, Abril-Mayo, 2011.

ZOECKLEIN, B. W. et al. **Wine Analysis and Production**. Ed. Acribia, 613 p., 2001.

WESTPHALEN, S. L. Bases ecológicas para determinação de regiões de maior aptidão vitivinícola no Rio Grande do Sul. In: Simpósio Latinoamericano de La uva y Del vino, Montevideo. **Annales**. Laboratorio Tecnológico Cuaderno Técnico, 38, Montevideo, p.89-101, 1977.

WESTPHALEN, S. L.; MALUF, J. R. T. **Caracterização das áreas bioclimáticas para o cultivo de *Vitis vinífera* L. Regiões da Serra do Nordeste e Planalto do Estado do Rio Grande do Sul**. EMBRAPA, Brasília, 98 p, 2000.

ANEXO I

Método de Folin-Ciocalteu para análise de Polifenóis Totais em Vinhos e Chás

Este método é usado rotineiramente para analisar fenóis totais. Este procedimento é também usado para análise de fenóis totais em chás.

Folin Ciocalteu Reagente. Usualmente encontrado como reagente 2N da Sigma (F9252) ou da Fisher Scientific (ICN19518690). Singleton and Rossi (*AJEV* 1965, **16**: 144-158) descrevem a preparação deste reagente.

Solução Padrão de Acido Gálico. Em um balão de 100 ml, dissolver 0,500 gr de acido gálico seco em 10 ml de etanol e completar o volume com água. Pode ser aberto diariamente, mas para armazenar colocar em geladeira por 2 semanas.

Solução de Carbonato de sódio. Dissolver 75 gr de carbonato de sódio anidro em 800 ml de água e deixar ferver. Após esfriar, adicionar alguns cristais de carbonato de sódio, e após 24 horas, filtrar e adicionar 1 litro de água.

Curva de calibração. Para preparar a curva, adicionar 100, 200, 300, 500 e 1000 μL da solução padrão de ácido gálico em balões de 100 ml, então completar o volume com água. Estas soluções terão as concentrações de 0, 5, 10, 15, 25 e 50 mg/L de acido gálico, que será a faixa efetiva de análise.

A curva deve ser preparada a cada corrida, pois a temperatura e o tempo influem.

Amostras. As amostras devem ser diluídas 1/10 ou 1/100.

No caso de vinhos tintos, diluir 1/100.

Procedimento.

- 200 μl de amostra ou da curva padrão
- 1000 μl do reagente de Folin – previamente diluído 1:10

Agite bem – Espere de 30 segundos a 8 minutos

- 800 µl de carbonato de cálcio 7,5%

BRANCO: utilizar 200 µl de água destilada em substituição a amostra.

Deixar a solução a 20°C por 2 horas no escuro e determine a absorbância a 765 nm contra o branco (solução “0” ml). Alternativamente, pode-se deixar a 40°C por 30 minutos antes de ler a absorbância.

Criar uma curva de calibração com o padrões e determinar os níveis nas amostras. Caso tenha diluição, não esquecer de multiplicar pelo fator de diluição.

Resultados são expressos em Equivalente de Acido Galico, **GAE**.

Interferências.

- Açúcares redutores, tais como glicose e frutose causam interferências e devem ser corrigidas. Sulfitos também podem causar interferências, mas a magnitude é variada. Não é um fator importante exceto para vinhos branco com altos teores de sulfito (>50 mg/L) e baixos teores de fenóis (<250 mg/L).

- A cor do reativo de Folin deve ser claramente amarela, sem indicação de cor verde. As soluções velhas deste reagente apresentam matizes azul, verde e laranja, podendo ser reoxidadas adicionando algumas gotas de bromo e fervendo a fogo baixo.

- O método não é específico e mede o número de OH (grupos fenólicos potencialmente oxidáveis) presentes na amostra. Diferentes taninos produzirão respostas distintas.

ANTOCIANINAS

- Determinação da concentração de antocianinas totais por branqueamento com SO₂

Reagentes e soluções :

- Etanol acidificado a 0,1% com HCL 12 N (concentrado)
- Bissulfito de sódio 15% (recém preparado)
- Solução de HCL 2% em água (HCl 12N)

Metodologia:

1. Preparar a solução 01 com a vinho a analisar:
1 ml de vinho + 1 ml de etanol acidificado + 20 ml de HCL 2%
2. 1^a amostra : 5 ml da solução 01 + 2 ml de H₂O
3. 2^a amostra : 5 ml de solução 01 + 2 ml da solução de bissulfito de sódio a 15%
4. Esperar 15 minutos
5. Ler a absorbância de cada amostra no comprimento de onda de 520 nm (DO520), em uma cubeta de vidro de 10,01 mm de percurso óptico, com água como zero.

Cálculo:

$$\text{Antocianinas totais (mg/L)} = 875 \times A$$

DETERMINAÇÃO DE TANINOS TOTAIS – Método LA , POR HIDRÓLISE ÁCIDA

Solução de ácido gálico 5.000 mg.L⁻¹: dissolver 500 mg de ácido gálico em 50 ml de etanol 12%. Completar para 100 ml com a solução de etanol a 12%.

Procedimento

1. Preparar os padrões de ácido gálico – ver tabela
2. Em 2 tubos : 4 ml de vinho tinto (diluição 1/50), 2 ml de água e 6 ml de HCl 12N.
3. Um dos tubos colocar em um erlenmeyer com condensador de refluxo e colocar em banho maria a 100°C por 30 minutos. O outro tubo deixar a temperatura ambiente.
4. Esperar que a mistura esfrie e adicionar 1 ml de etanol a 95% - solubilizar a cor vermelha formada.
5. Medir a absorbância a 550 nm, com branco de água, em cubeta de 1 cm.
6. Calcular a diferença de densidade ótica entre as amostras.

$$\mathbf{g.L^{-1} = 19,33 \times \Delta A}$$

Para que a hidrólise dos taninos só se iniciasse com a colocação dos tubos de hidrólise no banho-maria, o ácido clorídrico foi adicionado em último lugar. De seguida, rolharam-se os tubos e aqueceram-se em banho-maria a 100 oC durante 30 minutos.