



Foto: Sílvia Tonon / Ibravin

Polifenóis da uva e do vinho

Celito Crivellaro Guerra¹

Resumo

a vitivinicultura é uma atividade de grande importância econômica e social em mais de 50 países. Da uva elabora-se o vinho, a mais tradicional das bebidas, constituído por compostos minerais e orgânicos contidos em uma solução hidroalcoólica. Entre os compostos orgânicos, os polifenóis constituem-se na mais importante família. São diretamente responsáveis pela cor, por grande parte da qualidade organoléptica e da longevidade dos vinhos, principalmente os tintos. São compostos altamente reativos, o que dificulta seu estudo. Entretanto, possuem inegável importância para a satisfação e a saúde do consumidor. Este artigo propõe-se a apresentar, de forma concisa, o estado da arte do conhecimento dos polifenóis da uva e do vinho, nomenclatura, classificação, importância e aspectos relacionados à tecnologia da vinificação.

¹Embrapa Uva e Vinho
95700-000 Bento Gonçalves, RS.
Autor correspondente:
celito@cnpuv.embrapa.br

Palavras-chave: polifenóis, uva, vinho, vinificação, qualidade, tecnologia.

Grape and wine polyphenols

Viticulture is a very important economic and social activity in more than 50 countries around the world. Grapes originate wine, the most traditional of all beverages, consisting of mineral and organic compounds, diluted on a hydroalcoholic solution. Polyphenols form the most important family of organic compounds. They are directly responsible for the color, sensory quality and shelf life of wines, mainly the red ones. Polyphenols are highly reactive compounds, making it more difficult to study them. However, they have undeniable importance to the consumer's satisfaction and health. This review shows, in a simple way, the actual state of knowledge about grape and wine polyphenols, its nomenclature, classification, importance and aspects related to winemaking.

Key words: polyphenols, grape, wine, winemaking, quality, technology.

Introdução

Os compostos fenólicos, também conhecidos como fenóis ou ainda polifenóis, formam uma importante e complexa família de compostos orgânicos naturais, composta por dezenas de subgrupos e de muitas centenas de estruturas químicas distintas. São abundantemente encontrados na grande maioria dos vegetais superiores, originários do metabolismo bioquímico secundário. Possuem função de proteção contra predadores, parasitas e injúrias e têm como propriedade química principal a alta reatividade.

A videira é rica nesses compostos, os quais sintetiza em suas partes herbáceas, ao longo do ciclo de produção, estocando-os principalmente nas bagas. Assim, os polifenóis estão relacionados direta e indiretamente à qualidade do vinho, o qual os contém em teores que variam de 1 a 8 g L⁻¹.

Pela definição legal, vinho é o produto da fermentação alcoólica de uvas sadias, frescas e maduras. Há vários tipos e estilos de vinho, de modo que a composição química varia significativamente. Todavia, a mesma é basicamente o reflexo da composição química da uva que lhe deu origem.

Polifenóis flavonóides da uva e do vinho

De acordo com sua estrutura molecular básica, os polifenóis podem ser divididos em flavonóides e não flavonóides. Na

uva e no vinho, os principais polifenóis são os flavonóides, os quais possuem um esqueleto tipo C₆-C₃-C₆. Os principais grupos são as antocianinas, as proantocianidinas (flavan-3-óis, também designadas como taninos condensados), os flavonóis e os flavanonóis.

Antocianinas

Antociana é o nome genérico para designar os pigmentos de cor avermelhada, presentes em muitos vegetais, inclusive nas uvas tintas maduras, onde são normalmente ligados a uma ou mais moléculas de glicose. Nessa forma química, são conhecidas como antocianinas, enquanto as moléculas sem ligação com açúcares são chamadas antocianidinas ou agliconas.

As antocianinas são encontradas em uvas de espécies *Vitis vinifera* sob a forma monoglicosilada. Em uvas de espécies *Vitis labrusca* ou híbridos, predominam as formas diglicosiladas. São cinco as antocianinas produzidas pela videira, as quais formam a base da chamada matéria corante de uvas tintas e vinhos tintos: cianidina, delphinidina, petunidina, peonidina e malvidina.

No jargão químico, as antocianinas da uva e do vinho são denominadas livres. Se a molécula de glicose ligada à antociana estiver também ligada a um ácido (normalmente

ácido p-cumárico, acético ou cafeico (PIERGIOVANNI; VOLONTERIO, 1983), a antocianina será então dita acilada.

A antocianina mais abundante na uva e no vinho é a malvidina (os teores de malvidina-3-glucosídeo variam de 33% a 60% do total de antocianinas nas uvas tintas maduras; a malvidina p-cumaroil-glucosídeo varia de 2% a 51% e a malvidina 3-acetilglucosídeo, de 1% a 15% (BAKKER; TIMBERLAKE, 1985). Os teores de malvidina 3-cafeilglucosídeo variam de traços a 2,5% do total (ROGGERO et al., 1984).

No vinho, as antocianinas coexistem sob quatro formas químicas diferentes: catiônica, quinônica, base carbinol e chalcona. Essas formas são dependentes do pH. A pH 1,0, 100% das antocianinas estão sob a forma catiônica, que é a única colorida. A pH 3,2, ou seja, a forma catiônica representa cerca de 15% do total das antocianinas do vinho, ao passo que a pH 4,0 esse percentual diminui para menos de 10% (MAZZA; MINIATTI, 1992). Por essa razão, vinhos com pH elevado tendem a evoluir mais rapidamente ou envelhecer precocemente.

Taninos

Tanino é uma denominação genérica para substâncias que têm a propriedade de transformar quimicamente couro cru em couro curtido. Em enologia, tanino é toda a substância que tem a propriedade de reagir fortemente com as proteínas, contribuindo assim para a estabilização química do produto.

Os principais polifenóis da uva e do vinho com propriedades tânicas são os flavanóis, os flavonóis e os flavanonóis. Os mesmos contribuem diretamente para a estrutura orgânica do vinho, designada em análise sensorial como 'corpo' ou simplesmente 'estrutura'.

Flavanóis

Os flavanóis, flavan-3-óis ou proantocianidinas constituem o mais importante grupo de polifenóis da uva e do vinho. Junto com os flavonóis e os flavanonóis, formam o grupo de compostos genericamente chamado de 'taninos do vinho'.

Segundo o grau de polimerização, os flavanóis dividem-se em:

- Formas monoméricas (genericamente denominadas catequinas): (+)-catequina, (-)-epicatequina, (-)-epigallocatequina, (+)-galocatequina;

- Formas oligoméricas (moléculas formadas pela união química de duas a dez unidades monoméricas): procianidinas e prodelfinidinas;
- Formas poliméricas: chamados também taninos condensados, são moléculas formadas por mais de dez unidades monoméricas; podem ser encontradas esterificadas ou não pelo ácido gálico.

As proantocianidinas caracterizam-se por se transformarem em antocianidinas quando aquecidas em meio fortemente ácido, mediante ruptura das suas ligações interflavânicas C-C, ou seja, as ligações entre as unidades monoméricas. Como exemplo de antocianidinas formadas, há a cianidina, que deriva de procianidinas, e a delfinidina, que deriva de prodelfinidinas.

Procianidinas e prodelfinidinas são, pois, exemplos de proantocianidinas naturais de grande interesse enológico. Na uva e no vinho, as procianidinas são fundamentalmente proantocianidinas, isto é, oligômeros e polímeros de (+)-catequina e (-)-epicatequina (HASLAM, 1977; LEA et al., 1979; RICARDO-DA-SILVA et al., 1991; RIGAUD et al., 1991). A ligação entre as unidades monoméricas das proantocianidinas pode ser estabelecida entre C₄-C₈ ou C₄-C₆.

Por vezes, as proantocianidinas podem estar em parte esterificadas pelo ácido gálico, ao nível do carbono 3 (ESCRIBANO-BAILLON et al., 1992). O grau de esterificação pelo ácido gálico varia em função da variedade de uva.

As prodelfinidinas podem representar até 31% do total de proantocianidinas da casca da uva (SOUQUET et al., 1996), contendo como unidades monoméricas a (+)-galocatequina e/ou a (-)-epigallocatequina. Este fato tem implicações diretas na composição tânica dos vinhos resultantes.

A maior parte das proantocianidinas das uvas e dos vinhos existe na forma polimerizada (HASLAM, 1980; SUN et al., 1998, 1999, 2001; SOUQUET et al., 1996, 2000). Sun et al. (1998) obtiveram um valor de 19,4 unidades monoméricas para a fração mais polimerizada que foi possível isolar de taninos condensados de um vinho tinto elaborado com a variedade Tinta Miúda.

Segundo Atasanova et al. (2002) e Monagas et al. (2003), o grau médio de polimerização dos taninos em vinhos pode variar de 6 a 13 unidades monoméricas.

Flavonóis e flavanonóis

Os flavonóis são os precursores dos flavan-3-óis na rota bioquímica de síntese dos polifenóis. As moléculas de maior interesse enológico são kaempferol, quercetina, isoquercetina e miricetina.

Os flavanonóis ou dihidroflavanóis, por sua vez, são os precursores dos flavonóis. As moléculas de maior interesse enológico são fustina, taxifolina e naringenina.

Polifenóis não flavonóides da uva e do vinho

Os principais compostos não flavonóides da uva e do vinho são os ácidos fenólicos e os estilbenos. Os ácidos fenólicos são compostos derivados do ácido cinâmico e do ácido benzóico.

Os ácidos cinâmicos encontram-se na uva e no vinho, em grande parte, sob a forma de ésteres tartáricos, ou seja, o ácido cinâmico está ligado ao ácido tartárico, principal ácido orgânico das uvas e do vinho. São moléculas de esqueleto C_6-C_3 , de baixo peso molecular, encontrados no vinho em teores de até 100 mg L⁻¹.

Os ácidos fenólicos da série benzóica são moléculas de esqueleto C_6-C_1 . São também de baixo peso molecular e encontrados no vinho em teores de até 100 mg L⁻¹.

Os estilbenos são moléculas de esqueleto $C_6-C_{1-2}-C_6$. São encontrados sobretudo nos vinhos tintos, em teores variando de $\mu\text{g L}^{-1}$ a no máximo 30 mg L⁻¹. O estilbeno mais conhecido é o resveratrol, por suas propriedades benéficas à saúde humana.

Os taninos hidrolisáveis dividem-se em gálicos (moléculas de estrutura química $x \cdot C_6-C_1$), que provêm da própria uva, e elágicos (moléculas de estrutura química $x \cdot C_6-C_1-C_6-C_1$), que provêm da madeira das barricas ou de taninos adicionados ao vinho.

Os taninos hidrolisáveis condensados provêm da madeira e podem ser gálicos e elágicos. A castalagina e a vescalagina são as formas mais simples. São extremamente reativas.

Atualmente existem preparados comerciais chamados taninos enológicos, que podem ser adicionados ao vinho como forma de tentar enriquecê-lo quanto a sua estrutura tânica. Tais preparados podem ser obtidos das seguintes

fontes:

- Uvas: cascas e/ou sementes de uvas brancas - taninos gálicos;
- Uvas: cascas e/ou sementes de uvas tintas - taninos gálicos;
- Tara (*Caesalpinia spinosa*) - taninos gálicos;
- Quebracho (*Quebrachia* spp.) - taninos gálicos;
- Carvalho (*Quercus* spp.) - taninos elágicos;
- Castanheira (*Castanea sativa*) - taninos elágicos.

Os vinhos podem conter ainda pequenos teores de outros compostos fenólicos, como as cumarinas e isocumarinas, substâncias muito amargas, de esqueleto C_6-C_3 , provenientes da madeira e encontradas em vinhos estabilizados em barricas de madeira, em teores de algumas $\mu\text{g L}^{-1}$. Há também as benzoquinonas, betaxantinas, saponinas, lenhanas, fenóis voláteis (4-etil-fenol, 4-vinil-fenol, vanilina, eugenol, guaiacol), triptofol e tirosol (sendo esses dois últimos derivados de aminoácidos aromáticos, produzidos por micro-organismos associados à fermentação vínica). Alguns destes compostos provêm da madeira e são quimicamente idênticos aos que normalmente aparecem nos vinhos que não tiveram contato com ela. Todavia, certos compostos são provenientes exclusivamente da madeira, como os taninos elágicos, o ácido elágico, as cumarinas, os aldeídos cinâmicos, os aldeídos benzóicos, as lenhanas e outros fenóis voláteis.

Localização dos principais polifenóis na uva

Amrani-Joutei (1993) estudou a localização dos principais polifenóis de interesse enológico em uvas. Usando métodos de microscopia eletrônica de varredura em bagas de uvas *Vitis vinifera* tintas e brancas, o autor descobriu que as antocianinas concentram-se nas camadas mais superficiais da casca, em grandes vacúolos que preenchem quase completamente as células da epiderme. Essas células possuem parede fina e flexível, de modo que, na vinificação, rompem-se facilmente liberando as antocianinas. Por essa razão, em uma vinificação em tinto, o essencial das antocianinas da uva passa para o mosto/vinho, nos primeiros 4 a 5 dias da maceração.

Os flavanóis e outros polifenóis não pigmentos, localizam-se em camadas celulares mais profundas da casca, na endoderme. Eles se encontram em vacúolos, mas também no plasma celular. As células que os contêm possuem parede celular rígida, de natureza fosfolipídica, que se dissolve

facilmente apenas em meio hidroalcoólico. Por essa razão, em uma vinificação em tinto, o essencial dos taninos das cascas é liberado apenas quando a fermentação alcoólica está em fase avançada, já tendo sido formados teores apreciáveis de álcool. Desse modo, uma maceração, para promover uma extração seletiva dos polifenóis das partes sólidas da uva (extraindo os pigmentos e os taninos de maior peso molecular, e evitando extrair ácidos fenólicos e taninos de baixo peso molecular, que causam adstringência e/ou amargor, os quais se localizam principalmente nas sementes de uva), deve ter duração nem muito curta, nem demasiadamente longa.

Maturação fenólica

No início da década de 1990 surgiu a abordagem da evolução qualitativa e quantitativa dos polifenóis, como forma de estimar a qualidade da uva tinta na maturação (AUGUSTIN; GLORIES, 1992; GLORIES; AUGUSTIN, 1993). Além da estimativa da qualidade sob o ponto de vista dos polifenóis, a ferramenta pode também servir à avaliação da qualidade da safra e da estimativa do potencial de uma determinada região ou parcela para a produção de uvas e vinhos tintos de qualidade. Por essas razões, o emprego da chamada maturação fenólica, utilizada de forma complementar à maturação tecnológica (evolução de açúcares e ácidos da uva) difundiu-se rapidamente em todas as regiões vitivinícolas do globo.

O estudo da maturação fenólica baseia-se na quantificação das antocianinas extraídas das cascas da uva, de taninos das cascas e das sementes e da extratibilidade desses compostos. O método original (AUGUSTIN; GLORIES, 1992; SAINT-CRICQ-DE-GAULEJAC et al., 1998) foi modificado por outros usuários, por constatar-se que a reprodutibilidade dos resultados não possuía consistência satisfatória (MATTIVI et al., 2002) ou por desejar-se tornar o método mais rápido e menos fastidioso (GRANDJEAN et al., 2003).

De 1999 a 2005, dentro do programa de pesquisa '*polifenóis de uvas e vinhos tintos*' da Embrapa – Centro Nacional de Pesquisa de Uva e Vinho, foram efetuadas diversas medidas de maturação fenólica de uvas tintas finas, empregando o método original, e mais tarde o proposto por Mattivi et al. (2002). Observou-se que, efetivamente, a repetibilidade do método original era baixa, obtendo-se resultados aleatórios e não confiáveis. Por outro lado, o método comparativo (MATTIVI et al., 2002, 2006) apresentou resultados reprodutíveis, mas mostrou ser longo e fastidioso, além de propenso a erros experimentais em diversas etapas.

Em função dos resultados obtidos, modificações foram introduzidas ao método 'Mattivi', de modo a torná-lo menos fastidioso e mais rápido, mantendo sua validade prática e científica. A seguinte metodologia para estudo da maturação fenólica foi posta em prática e validada (GUERRA, 2005):

1. Coleta das bagas e separação de cascas e sementes

Duzentas bagas são coletadas ao acaso no vinhedo, por data de coleta. Coleta-se sempre a partir de pelo menos 20 plantas previamente marcadas, assegurando-se da correta representatividade da parcela. No ato da coleta, emprega-se técnica que inclui a retirada de grãos de: cachos ao sol e à sombra; cachos da parte basal do ramo e intermediária/final do ramo; cachos de ramos menos e mais vigorosos; grãos das porções terminal, mediana e superior do cacho. As uvas são levadas imediatamente ao laboratório, onde se separam as cascas e as sementes das mesmas, manualmente. Assim, obtém-se um lote de cascas (C) e um lote de sementes (S). Cada lote é pesado e as sementes são contadas. As polpas são descartadas. Assim, têm-se os seguintes dados:

- peso das 200 bagas;
- peso das 200 cascas;
- número e peso das sementes das 200 bagas;
- peso da polpa, obtido pela diferença: peso das bagas – (peso das cascas + peso das sementes).

2. Obtenção de soluções de extração de cascas e sementes

Cada lote de duzentas cascas é subdividido em dois lotes de peso igual, denominados C_1 e C_2 . As cascas do lote C_1 são colocadas intactas em erlenmeyer de 250 mL, ao qual se adiciona um volume de quatro vezes o peso das cascas de solução hidroalcoólica (12% de álcool etílico (v/v), 88% de água destilada (v/v) e 5,0 g L⁻¹ de ácido tartárico, tamponada a pH 3,2 com NaOH 1N). Para efeitos práticos, considera-se uma relação peso/volume = 1/1, ou seja, 1 g de cascas corresponde a 1 mL de solução hidroalcoólica. Esta relação peso das cascas/volume da solução hidroalcoólica representa aproximadamente o dobro da relação sólido/líquido em uma vinificação real e permite uma boa imitação da extração polifenólica verificada na fase de maceração da vinificação em tinto. O erlenmeyer contendo as cascas mergulhadas na solução hidroalcoólica é envelopado com papel alumínio, identificado, tampado com parafilme e colocado imediatamente sob agitação por 24 h, à temperatura de 25±2°C. Ao final desse tempo, a solução

hidroalcoólica é separada das cascas e utilizada para as análises de antocianinas e flavanóis (taninos). As cascas do lote C_2 são trituradas em triturador Ultraturax ou similar, a 10.000 rpm, durante duas vezes 30 s; podem ser ainda trituradas em moedor, com duzentos esmagamentos com pistilo. O grau de trituração atingido é o mesmo, com a vantagem de não haver nenhuma perda de partículas trituradas de casca. Adiciona-se imediatamente solução hidroalcoólica (composição descrita acima) na mesma proporção do lote C_1 . Adicionam-se enzimas glucanases e pectinases e segue-se o procedimento descrito acima para C_1 .

As 200 sementes são subdivididas em dois lotes de peso igual, denominados S_1 e S_2 . As sementes do lote S_1 são colocadas intactas em erlenmeyer de 250 mL, ao qual se adiciona um volume de solução hidroalcoólica (descrita acima) igual a quatro vezes o peso das sementes. Esta relação sementes/solução hidroalcoólica representa a relação sólido/líquido de uma vinificação real e permite uma boa imitação da extração polifenólica verificada na fase de maceração na vinificação em tinto. O erlenmeyer contendo as sementes mergulhadas na solução hidroalcoólica é envelopado com papel alumínio, identificado, tampado com parafilme e colocado imediatamente sob agitação por 18 h, à temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Ao final desse tempo, a solução hidroalcoólica é separada das sementes e utilizada para posterior análise de flavanóis. As sementes do lote S_2 são trituradas manualmente em moedor (100 movimentos de trituração). Adiciona-se imediatamente solução hidroalcoólica (composição descrita acima) na mesma proporção do lote S_1 . Adicionam-se enzimas glucanases e pectinases (preparação enológica) e segue-se o mesmo procedimento descrito acima. Para todas as soluções de extração, adicionam-se 100 ppm de SO_2 no início do período de agitação.

3. Análises

As soluções límpidas e não filtradas, provenientes dos lotes C_1 e C_2 são centrifugadas a 3000 rpm durante 5 min e empregadas para a dosagem de antocianinas e flavanóis, seja pelos métodos de apreciação global de taninos totais e antocianinas totais, seja por HPLC. Neste caso, analisam-se as 16 principais antocianinas e os flavanóis monoméricos e diméricos. Os resultados da dosagem global de antocianinas e taninos das cascas são expressos em g L^{-1} e o resultado obtido deve ser multiplicado por dois, uma vez que a relação peso das cascas/volume da solução hidroalcoólica de extração é o dobro da relação sólido/líquido em uma vinificação real. Por seu turno, as soluções límpidas e não

filtradas provenientes dos lotes S_1 e S_2 são centrifugadas a 3.000 rpm durante 5 min e empregadas para a dosagem de flavanóis, seja pelo método de apreciação global de taninos totais, seja por HPLC. Os resultados da dosagem global dos taninos das sementes são expressos em g L^{-1} .

Pela aplicação dos métodos de apreciação global de taninos e antocianinas e pela diferença dos resultados de soluções de sementes e cascas intactas e trituradas, obtêm-se os seguintes resultados:

- teores de taninos totais das cascas e das sementes;
- teores de antocianinas totais;
- extratibilidade das antocianinas e dos taninos de cascas e sementes.

Pelo método, obtêm-se resultados em 48 h, a partir da coleta das amostras a campo, com adequada repetibilidade e reprodutibilidade para uvas tintas de distintas variedades, de diferentes procedências e em diferentes estágios de maturação. Não há necessidade de aparato sofisticado no laboratório, mas é absolutamente importante que o método seja aplicado a uvas recém coletadas. O congelamento de bagas para posterior análise implica em resultados aleatórios e de baixa repetibilidade.

Recentemente, Siret et al. (2010) estudaram métodos não destrutivos para a avaliação do grau de maturação pulpar (da polpa) e pelicular (da casca) de uvas. Desses estudos, está sendo validado um método de avaliação global, não destrutivo, da maturação de uvas.

Reações dos polifenóis durante a vinificação

Na vinificação, e em especial nas vinificações que contemplam maceração da uva, ocorre uma grande extração de polifenóis das partes sólidas da uva para a fase líquida. Nas estruturas de estocagem das bagas, os polifenóis encontram-se em equilíbrio químico. Uma vez extraídos, ficam sujeitos a todo o tipo de reações químicas, uma vez que são compostos de grande reatividade.

Ao longo da vinificação, as antocianinas são progressivamente convertidas em pigmentos mais estáveis, em reações que envolvem as proantocianidinas. Os compostos resultantes, hoje em dia formalmente identificados, resultam da condensação direta entre antocianinas e flavanóis (REMY et al., 2000; VIVAR-QUINTANA

et al., 2002) ou envolvendo o acetaldeído (ATASANOVA et al., 2002). É provável que outros aldeídos, ou moléculas com função aldeído também participem dessas reações.

As principais reações químicas envolvendo antocianinas e flavanóis (principais famílias de polifenóis de interesse enológico) são (GUERRA, 1997):

- Copigmentação das antocianinas;
- Polimerização indireta antocianina/flavanol, catalisada pelo acetaldeído;
- Polimerização direta antocianina/ flavanol;
- Polimerização indireta entre flavanóis, catalisada pelo acetaldeído;
- Degradação oxidativa das antocianinas;
- Degradação oxidativa de flavanóis.

Todas as reações acima ocorrem no vinho ao longo do tempo, do início do processamento da uva até o envelhecimento em garrafa, com maior intensidade durante a estabilização pós-fermentativa, período também conhecido como de oxidação controlada.

A copigmentação das antocianinas é tida como a primeira reação sofrida por esses pigmentos logo que são extraídos dos vacúolos contidos nas células das cascas, por ocasião do processamento da uva, no início da fermentação alcoólica. A copigmentação pode ser intra ou intermolecular (BROUILLARD, 1983). No vinho, concorre para a preservação da estrutura molecular das antocianinas, predispondo-as para as reações que se seguirão com outras moléculas polifenólicas (DANGLES; BROUILLARD, 1992a, b; BROUILLARD et al., 2003).

A polimerização indireta antocianina-flavanol catalisada pelo acetaldeído é a principal reação química de oxidação envolvendo polifenóis. A mesma é responsável pela evolução química da cor do vinho. Ao final da fermentação alcoólica, um vinho tinto apresenta cor púrpura predominante, a qual é resultante do teor em antocianinas livres e aciladas do mesmo. Nos meses seguintes, a cor do vinho adquire tonalidade violácea, ao mesmo tempo em que a intensidade global aumenta. Esse fenômeno é o resultado visível das reações químicas envolvendo antocianinas e taninos, principalmente da reação acima mencionada, a qual resulta em polímeros cada vez maiores, cuja cor varia do vermelho-violeta ao violeta-azulado. A presença desses compostos coincide com o aparecimento de notas de frutas, flores, especiarias e condimentos no aroma do vinho. O mecanismo de interação polifenóis polimerizados/aroma ainda não está esclarecido.

Normalmente, o vinho tinto é engarrafado quando os fenômenos acima descritos estão no auge. Uma vez em garrafa, a intensidade das reações de oxidação envolvendo polifenóis é drasticamente reduzida. As mesmas ocorrem no limite dos teores de oxigênio dissolvido existentes. A partir desse momento, não havendo mais antocianinas e proantocianidinas para reagir e formar novos polímeros ocorre uma precipitação dos polímeros coloridos formados, sob a forma de uma borra marrom-violácea, e a concomitante passagem da tonalidade violácea do vinho para tonalidade amarronzada e após, atijolada. Esta etapa coincide com a transformação final do aroma do vinho, o qual adquire notas de compota, licor e mel. O fenômeno é bem visível em vinhos muito velhos, sendo a última etapa do período de consumo do vinho, após a qual perde definitivamente o aroma agradável e atinge o estágio final de reações químicas envolvendo seus componentes orgânicos, especialmente os polifenóis.

Qualquer que seja a tonalidade da cor de um vinho em um dado momento, a mesma é a resultante visível do conjunto das reações químicas acima citadas, envolvendo prioritariamente os compostos fenólicos e, acessoriamente, outros compostos, como proteínas e polissacarídeos (GUERRA, 1997).

Estas etapas são tanto mais longas quanto maior for a concentração em polifenóis da uva e do vinho, a seletividade de sua extração na fase de maceração, o grau de polimerização dos mesmos e as condições de vinificação, estabilização e envelhecimento. Em outras palavras, a concentração em polifenóis, sua qualidade enológica e suas quantidades relativas determinam a harmonia organoléptica, a qualidade geral e a longevidade do vinho. Há alguns anos, uma nova classe de pigmentos derivados das antocianinas, designados piranoantocianinas ou vitisinas, foi detectada em vinhos.

Muitas moléculas existentes no mosto e no vinho são capazes de originar vitisinas com as antocianinas, principalmente os ácidos pirúvico e α -cetoglutárico (BAKKER et al., 1997; FULCRAND et al., 1998; MATEUS et al., 2001, 2002, 2003), acetaldeído, acetoína, diacetil (CASTAGNINO; VERCAUTEREN, 1996), 4-vinilfenol, 4-vinilguaicol, 4-vinilcatecol, 4-vinilsiringol ou os seus precursores, respectivamente ácido cumárico, ácido ferúlico, ácido cafeico e ácido sinápico (CAMEIRA-DOS-SANTOS et al., 1996; SCHWARTZ et al., 2003).

As piranoantocianinas, que se supõe reagirem com os próprios flavanóis (nativos ou derivados), apresentam uma

GUASCHTORRES, J. **Reflexiones sobre el análisis enológico** (I): la acidez volátil. 1. Métodos de análisis. Disponível em: <http://www.enologo.com/tecnicos/eno45/eno45_1.html>. Acesso em: 01 mar. 2011.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **11035**: sensory analysis: identification and selection of descriptors for establishing a sensory profile by a multidimensional approach. Genebra, 1994. 26 p.

LONVAUD-FUNEL, A. Lactic acid bacteria in the quality improvement and depreciation of wine. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 76, n. 1-4, p. 317-331, 1999.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Características analíticas de vinhos Merlot da Serra Gaúcha. **Ciência Rural**, v. 39, n. 6, p. 1913-1916, 2009.

RODRIGUES, N.; GONÇALVES, G.; SILVA, P. da S.; FERREIRA M. M.; LOUREIRO, V. Development and use of a new medium to detect yeasts of the genera *Dekkera/Brettanomyces*. **Journal of Applied Microbiology**, v. 90, n. 4, p. 588-599, 2001.

SÁNCHEZ, P.; FALQUÉ, E.; POMARES, E.; VAAMONDE, A. Técnicas estadísticas para identificación de aromas en vinos del Ribeiro. In: CONGRESO NACIONAL DE ESTADÍSTICA E INVESTIGACIÓN OPERATIVA, 27., 2003, Lleida. **Anais...** Lleida, [s.n.], 2003. p. 1-4. Disponível em: <http://www.revistavirtualpro.com/files/TIE08_200712.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2011.

TONIETTO, J.; FALCALDE, I. Vinhos regionais: regulamentação no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE VITICULTURA E ENOLOGIA, 10., 2003, Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2003. p. 153-157.

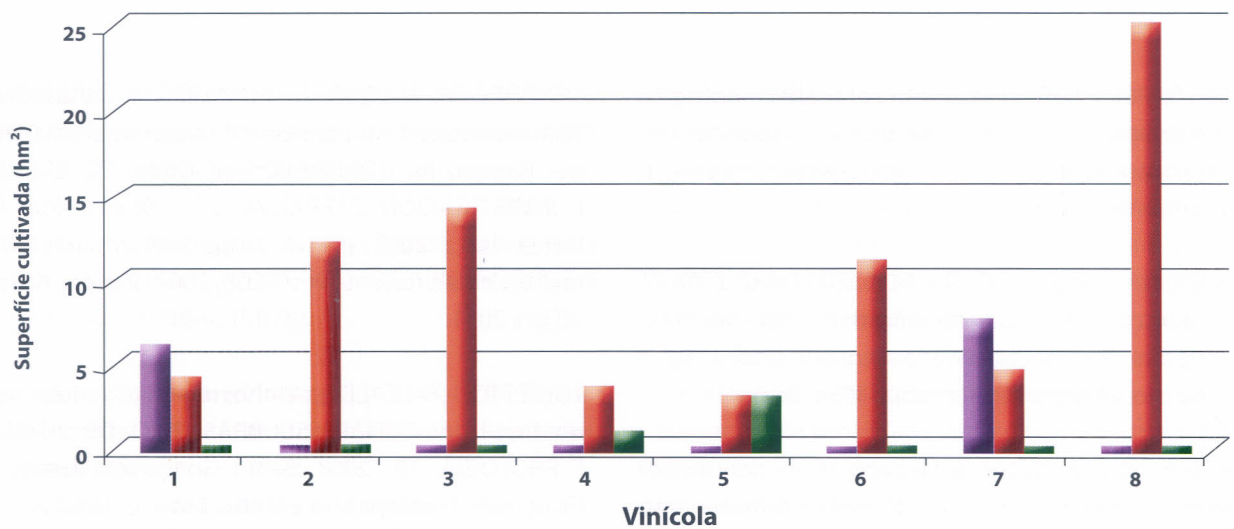
TONIETTO, J. Indicação Geográfica Vale dos Vinhedos: sinal de qualidade inovador na produção de vinhos brasileiros. In: SIMPÓSIO LATINO-AMERICANO SOBRE INVESTIGAÇÃO E EXTENSÃO EM PESQUISA AGROPECUÁRIA, 5., 2002, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: IESA/SBSP, 2002. p. 1-16.

UNIÃO BRASILEIRA DE VITICULTURA. **Dados Estatísticos**. Disponível em: <http://www.uvibra.com.br/dados_estatisticos.htm>. Acesso em: 22 mar. 2011.

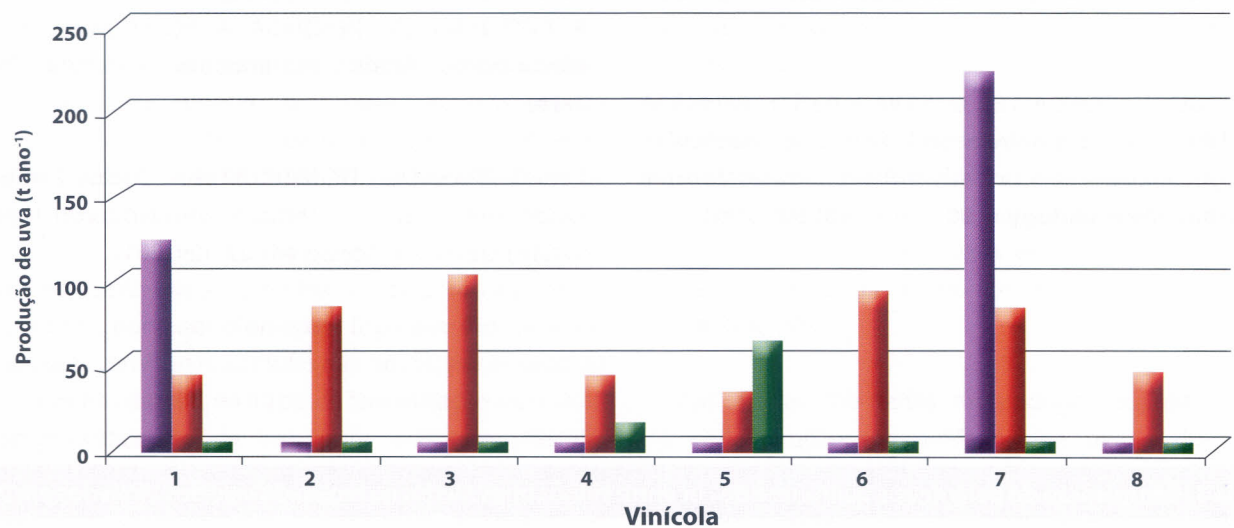
Tabela 1. Comparação de parâmetros químicos e de cor entre vinhos finos Merlot na região do Vale dos Vinhedos em 2009.

Vinho	IC	Tonali- dade	IPT	Antocianinas livres (mg L ⁻¹)	Dióxido de enxofre (mg L ⁻¹)		pH	Acidez		Teor alcoólico (% v v ⁻¹)
					Livre	Total		Volátil ¹	Total ²	
1	1,82	0,84	23,5	86,49	51,2	67,2	4,03	0,77	4,50	11,2
2	2,72	0,82	28,8	112,66	44,8	48,0	4,02	1,19	4,95	12,8
3	3,21	0,64	25,9	185,49	32,0	83,2	3,97	0,71	5,40	13,6
4	2,14	0,88	20,8	47,80	25,6	51,2	3,80	0,75	5,10	13,2
5	3,42	0,92	30,0	117,21	22,4	60,8	3,95	0,73	5,03	11,5
6	2,86	0,63	28,8	168,42	19,2	41,6	3,97	0,59	4,91	12,0
7	1,84	1,08	24,0	54,62	32,0	44,8	3,99	0,92	4,84	12,5
8	2,78	0,95	29,6	102,42	25,6	57,6	3,94	0,59	5,18	11,4

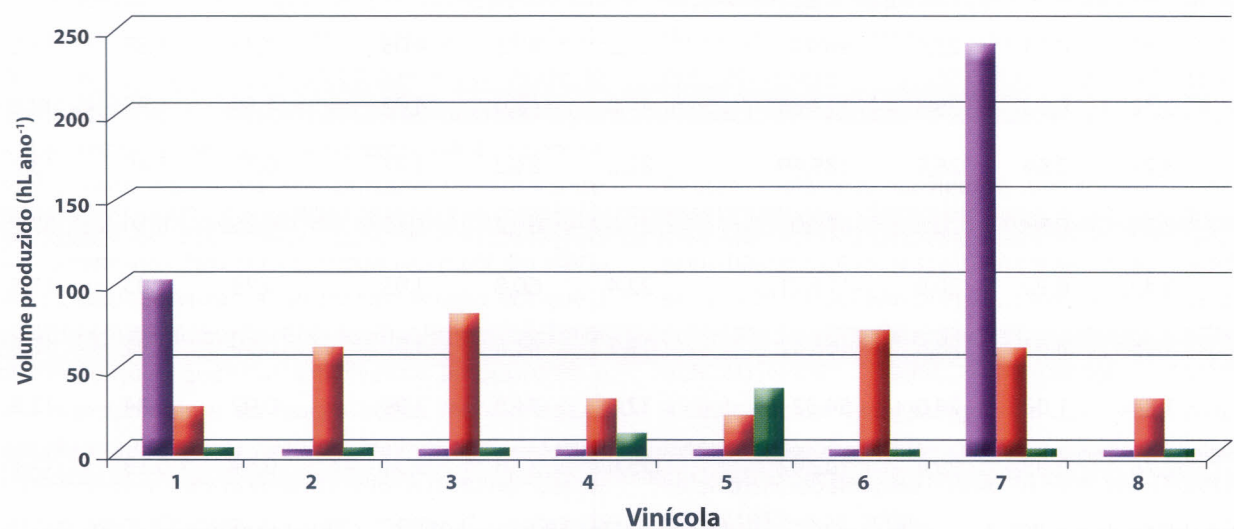
Intensidade de cor (IC): $A_{420nm} + A_{520nm} + A_{620nm}$. Índice de polifenóis totais (IPT): $A_{280nm} * 50$. Tonalidade: A_{420nm} / A_{520nm} .
¹g L⁻¹ de ácido acético.
²g L⁻¹ de ácido tartárico.



A



B



C

Figura 1. Produção total em 2009 destinada a vinho de mesa, vinho fino e suco de uva de oito vinícolas familiares do Vale dos Vinhedos.

GUERRA, C. C. Aspectos tecnológicos e operacionais da maturação fenólica. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE VITICULTURA E ENOLOGIA, 10.; 2005, Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2005. p. 57-60.

GUERRA, C. C.; PEREIRA, G. E.; ZANUS, M. C. Influence de certaines techniques dans la vinification classique sur la qualité chimique et sensorielle du vin rouge. In: DEUTSCHER WEINBAUKONGRESS, 59.; INTERNATIONALES SYMPOSIUM INNOVATIONEN DER KELLERWIRTSCHAFT, 8., 2007, Stuttgart. **Proceedings...** Bonn: Deutscher Weinbauverband. Não paginado. CD-ROM. Resumo, 2007.

HASLAM, E. Review. Symmetry and promiscuity in procyanidin biochemistry. **Phytochemistry**, v. 16, p. 1625-1640, 1977.

HASLAM, E. *In vino veritas*: oligomeric procyanidins and the aging of red wines. **Phytochemistry**, v. 19, p. 1577-1582, 1980.

LANDRAULT, N.; POUCHERET, P.; AZAY, J.; KROSNIAK, M.; GASC, F.; JENIN, C.; CROS, G.; TEISSEDE, P. L. Effect of a polyphenols-enriched Chardonnay white wine in diabetic rats. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 51, p. 311-318, 2003.

LEA, A. G. H.; BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C. F.; SINGLETON, V. L. The procyanidins of white grapes and wines. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 30, p. 289-300, 1979.

MATEUS, N.; SILVA, A.; DE FREITAS, V.; VERCAUTEREN, J. Occurrence of anthocyanins-derived pigments in red wines. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 49, p. 4836-4840, 2001.

MATEUS, N.; SILVA, A. M. S.; RIVAS-GONZALO, J.; SANTOS-BUELGA, C.; DE FREITAS, V. Identification of anthocyanin-flavanol pigments in red wines by NMR and mass spectrometry. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 50, p. 2110-2116, 2002.

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

MATTIVI, F.; PRAST, A.; NICOLINI, G.; VALENTI, L. Validazione di un nuovo metodo per la misura del potenziale polifenolico delle uve rosse e discussione del suo campo di applicazione in enologia. **Rivista di Viticoltura e di Enologia**, v. 2/3, p. 55-74, 2002.

MATTIVI, F. Gli indici di maturazione della uve e la loro importanza. **Quaderno di Viticoltura ed Enologia della Università di Torino**, v. 28, p. 27-40, 2006.

MAZZA, G.; MINIATTI, E. **Anthocyanins in fruits, vegetables and grains**. Boca Raton: CRC Press, 1993.

MONAGAS, M.; GOMEZ-CORDOVEZ, C.; BARTOLOMÉ, B.; LAUREANO, O.; RICARDO-DA-SILVA, J. M. Monomeric oligomeric and polymeric flavan-3-ol composition of wines and grapes from *Vitis vinifera* L. cv. Graciano, Tempranillo and Cabernet Sauvignon. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 51, p. 6475-6481, 2003.

PIERGIOVANI, L.; VOLONTERIO, G. Studio della frazione antocianica della uva. Nota II. Variazione di composizione durante la maturazione. **Technologie dell Alimenti e Imbottigliamento**, v. 6, p. 22, 1983.

REMY, S.; FULCRAND, H.; LABARBE, B.; CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, M. First confirmations in red wine of products resulting from direct anthocyanin-tannin reactions. **Journal of Science of Food Agriculture**, v. 80, p. 745-751, 2000.

RICARDO-DA-SILVA, J. M.; RIGAUD, J.; CHEYNIER, V.; CHEMINAT, A.; MOUTOUNET, M. Procyanidin dimers and trimers from grape seeds. **Phytochemistry**, v. 30, p. 1259-1264, 1991.

RICARDO-DA-SILVA, J. M.; BELCHIOR, A. P.; SPRANGER, M. J.; BOURZEIX, M. Oligomeric procyanidins of three grapevine varieties and wines from Portugal. **Science des Aliments**, v. 12, p. 223-237, 1992.

RICARDO-DA-SILVA, J. M.; CHEYNIER, V.; SAMSON, A.; BOURZEIX, M. Effect on pomace contact, carbonic maceration and hyperoxidation on the procyanidin composition of Grenache blanc wines. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 44, p. 168-172, 1993.

RICARDO-DA-SILVA, J. M.; FILIPE, N.; LAUREANO, O. Oligomeric and polymeric proanthocyanidin quantification in white wines. In: SYMPOSIUM IN VINO ANALYTICA SCIENTIA, 2., 2001, Bordeaux. **Abstract book...** Talence: Université de Bordeaux, 2001. p. 152-154.

SAINT-CRICOQ-DE-GAULEJAC, N.; VIVAS, N.; GLORIES, Y. Maturité phénolique: définition et contrôle. **Revue Française d'Œnologie**, v. 98, p. 22-24, 1998.

SCHWARTZ, M.; WABNITZ, T. C.; WINTERHALTER, P. Pathways leading to the formation of anthocyanin-vinylphenol adducts and related pigments in red wines. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 51, p. 386-387, 2003.

SINGLETON, V. J.; ZAYA, J.; TROUSDALE, E. White table wine quality and polyphenol composition as affected by must SO₂ content and pomace contact time. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 31, p. 14-20, 1980.

SIRET, R.; SYMONEAUX, R.; BROSSAUD, F.; FORGERIT, V.; MONGONDRY, P.; MEHINAGIC, E.; JOURJON, F. **Revue Suisse de Viticulture, Arboriculture et Horticulture**, v. 42, p. 314-320, 2010.

SOUQUET, J. M.; CHEYNIER, V.; BROSSAUD, F.; MOUTOUNET, M. Polymeric proanthocyanidins from grape skins. **Phytochemistry**, v. 43, p. 509-512, 1996.

SOUQUET, J. M.; LABARBE, B.; LE GUENERVÉ, C.; CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, M. Phenolic composition of grape stems. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 48, p. 1076-1080, 2000.

SUN, B. S.; LEANDRO, C.; RICARDO-DA-SILVA, J. M.; SPRANGER, I. Separation of grape and wine proanthocyanidins according to their degree of polymerization. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 46, p. 1390-1396, 1998.

SUN, B. S.; PINTO, T.; LEANDRO, M. C.; RICARDO-DA-SILVA, J. M.; SPRANGER, I. Transfer of catechins and proanthocyanidins from solid parts of grape cluster into wines. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 50, p. 179-184, 1999.

SUN, B. S.; RICARDO-DA-SILVA, J. M.; SPRANGER, I. Quantification of catechins proanthocyanidins in several portuguese grapevine varieties and red wines. **Ciência e Técnica Vitivinícola**, v. 16, p. 65-79, 2001a.

SUN, B. H.; SPRANGER, I.; ROUQUE-DO-VALE, F.; LEANDRO, C.; BELCHIOR, P. Effect of different winemaking technologies on phenolic composition in Tinta Miúda red wines. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 49, p. 5809-5816, 2001b.

VIVAR-QUINTANA, A. M.; SANTOS-BUELGA, C.; FRANCIARICHA, E.; RIVAS-GONZALO, J. C. Anthocyanin derived pigments and colour of red wines. **Analítica Chimica Acta**, v. 458, p. 147-155, 2002.

Tabela 1. Polifenóis totais e de proantocianidinas em vinhos brancos e tintos portugueses, obtidos por diferentes métodos de vinificação

Tipo de Vinho (tecnologia de vinificação)	Fenólicos totais (g L ⁻¹)	Proantocianidinas (g L ⁻¹)
Clássica	0,5 - 1	Traços até 0,005
Fermentação e maturação em barricas de carvalho	0,5 - 1	0,005
Vinho branco		
Maceração pelicular ou pré-fermentativa	1	0,015 – 0,100
Maceração carbônica	> 1	> 0,100
Maceração de 2 a 6 dias	1,5	0,400 – 0,900
Vinho tinto		
Várias	1 - 5	0,8 – 2,0