



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS ALIMENTOS
NÍVEL MESTRADO

MAIARA ARBIGAUS BREDUN

**APLICAÇÃO DE BORO NA UVA MERLOT (*Vitis vinifera*): INFLUÊNCIA NA
COMPOSIÇÃO FITOQUÍMICA DA UVA E DO VINHO**

Florianópolis

2020

MAIARA ARBIGAUS BREDUN

**APLICAÇÃO DE BORO NA UVA MERLOT (*Vitis vinifera*): INFLUÊNCIA NA
COMPOSIÇÃO FITOQUÍMICA DA UVA E DO VINHO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Alimentos.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Vívian Maria Burin,

Coorientador: Prof.^a Dr.^a Carolina Pretto Panceri

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bredun, Maiara Arbigaus

Aplicação de boro na uva Merlot (*Vitis vinifera*):
influência na composição fitoquímica da uva e do vinho /
Maiara Arbigaus Bredun Bredun ; orientador, Vívian Maria
Burin, coorientador, Carolina Pretto Panceri, 2020.

121 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós
Graduação em Ciência dos Alimentos, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Ciência dos Alimentos. 2. Micronutriente. 3. Boro.
4. *Vitis vinifera* L.. 5. Composição Fenólica. I. Burin,
Vívian Maria. II. Panceri, Carolina Pretto.
III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos. IV. Título.

MAIARA ARBIGAUS BREDUN

**APLICAÇÃO DE BORO NA UVA MERLOT (*Vitis vinifera*): INFLUÊNCIA NA
COMPOSIÇÃO FITOQUÍMICA DA UVA E DO VINHO**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Alberto Fontanella Brighenti, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Carlise Beddin Fritzen Freire, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a. Isabela Maia Toaldo, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado
adequado para obtenção do título de mestre em Ciência dos Alimentos.

Prof.^a. Ana Carolina Maisonnave Arisi, Dra.
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof.^a. Vivian Maria Burin, Dra.
Orientadora

Florianópolis, 2020.

Aos meus pais, Paulo e Sirlene.

Ao meu irmão, Marlon.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e por me permitir realizar esse trabalho com sabedoria e fortaleza.

Aos meus pais, Paulo e Sirlene, e ao meu irmão Marlon, pelo amor, carinho e compreensão incondicionais. Agradeço eternamente pela educação que não está nos livros. Vocês me motivam sempre.

À minha incrível e insubstituível família, pelo amor e paciência ao longo do meu caminho de aprendizagem. Em especial aos meus avós maternos e paternos, vocês são preciosos e eu os admiro muito. Amo vocês!

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Vivian Maria Burin, e à minha coorientadora, Prof.^a Dr.^a Carolina Pretto Panceri, pela orientação durante a realização dos trabalhos. Agradeço também a Prof.^a Dr.^a Marilde T. Bordignon Luiz, pela confiança, e principalmente, pelas oportunidades oferecidas a mim ao longo do mestrado.

À Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina-EPAGRI/São Joaquim e ao Instituto Federal de Santa Catarina-IFSC/Urupema, pela doação das amostras de uva e vinificação das uvas.

Aos nossos estimados colaboradores do Laboratório de Espectrometria Atômica e de Massa da UFSC, em especial ao Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves, pelas contribuições na análise elementar das uvas e dos vinhos.

Agradeço aos técnicos do Laboratório de Estudos em Biologia da UFSC, Chirle, Emily, Elis, Laíse e Willian por todo apoio e disponibilidade prestados a mim. Agradeço de coração por todos os ensinamentos de histologia e microscopia, suas contribuições são enriquecedoras deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, pelo aceite de participação. Suas contribuições são indispensáveis para a excelência deste trabalho.

Agradeço aos colegas e amigos do Laboratório de Bioquímica de Alimentos da UFSC, Rhaine, Isabel, Isabela, Saionara, Trilícia, Luiza, Thalita, Jeferson, Ângela e Livia pela amizade e pelos aprendizados e conquistas compartilhados.

Às minhas melhores amigas da vida Merilena, Tainara, Ana Gabriela, Andreia e Monique por continuarem aqui dividindo as alegrias e as tristezas, dando suporte nas dificuldades e celebrando até as pequenas conquistas, vocês são importantes e mesmo distantes estarão sempre no meu coração. Amo vocês!

Aos professores e funcionários deste Programa de Pós-Graduação, pelos constantes ensinamentos ao longo mestrado. A todos que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho: muito obrigada!

" Não é sobre ganhar, é sobre não desistir. Se você tem um sonho, lute por ele. Existe uma disciplina. Não é sobre quantas vezes você foi rejeitado, caiu e teve que levantar. É quantas vezes você fica em pé, levanta a cabeça e segue em frente."

Stefani Joanne A. Germanotta (2019).

RESUMO

O boro é um micronutriente que possui importantes funções nos mecanismos de crescimento das plantas, pode ser utilizado na agricultura de diversos cultivos, impactando a composição química dos frutos. O manejo da videira é um dos principais fatores que exerce influência sobre a produtividade e qualidade das uvas. Os objetivos deste trabalho foram avaliar a influência da aplicação de diferentes concentrações de boro diretamente no cacho da uva, sobre os parâmetros de produtividade da videira, maturação, textura e na parede celular das uvas; e avaliar os impactos na composição fenólica e elementar das uvas tratadas com boro e dos respectivos vinhos. O boro foi aplicado diretamente no cacho das uvas, safras 2018 e 2019, as aplicações foram realizadas através de uma solução de ácido bórico na concentração de 0, 1, 2, 4, 8 mL/L, nos seguintes estádios fenológicos: final da floração, grão chumbinho, grão ervilha, mudança de cor das bagas e 15 dias antes da colheita. Todos os vinhos foram submetidos ao mesmo processo de microvinificação. As uvas foram analisadas quanto as variáveis físicas e produtivas. A maturação das uvas e os parâmetros enológicos dos vinhos foram caracterizados por análises físico-químicas, a composição fenólica e perfil de ácidos orgânicos por cromatografia líquida e os elementos minerais por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado. Análise de perfil de textura foi realizada nas uvas com um texturômetro e análises histológicas das cascas das uvas por microscopia óptica. Os resultados demonstraram que as diferentes concentrações de boro aplicadas nas uvas, safras 2018 e 2019, promoveram diferenças significativas nos parâmetros produtivos avaliados em relação as amostras de uvas que não foram submetidas a aplicação exógena de boro. Observou-se que a aplicação de boro durante o ciclo fenológico não alterou a maturação tecnológica das uvas. A aplicação de boro diretamente no cacho da uva apresentou influência significativa no perfil de compostos fenólicos individuais. Os tratamentos com boro aumentaram o teor de antocianinas e ácidos fenólicos e flavonóis das uvas. A composição elementar mostrou que a aplicação de boro influenciou na concentração dos elementos nas uvas e nos vinhos. O teor do boro aumentou nas uvas e vinhos gradativamente de acordo com as concentrações aplicadas nas uvas. As análises histológicas evidenciaram a presença de polifenóis nos tecidos das uvas, onde foi possível observar que as amostras referentes aos tratamentos com boro possuem maior distribuição destes compostos no tecido celular. Além disso, foi possível observar que a aplicação direta de boro melhorou estrutura tecidual do exocarpo e mesocarpo das uvas e aumentou o número de camadas da parede celular, impactando também nas propriedades de textura das uvas como a dureza e a coesão das bagas. A partir desses resultados, pode-se observar que a aplicação direta de boro no cacho das uvas apresentou impacto positivo na composição fitoquímica das uvas e vinhos nas duas safras estudadas.

Palavras-chave: Micronutriente. *Vitis vinifera* L. Produtividade. Composição Fenólica. Minerais. Vinho.

ABSTRACT

Boron is a micronutrient that has important functions in the growth mechanisms of plants, it can be used in the agriculture of several crops, impacting the chemical composition of the fruits. Grapevine management is one of the main factors that influence the productivity and quality of the grapes. The aim of this study was to evaluate the influence of the direct application of different concentrations of boron to grape cluster, on the parameters of productivity, ripeness, texture and on the cell wall of the grapes; and evaluate the impacts on the phenolic and elemental composition of grapes treated with boron and their respective wines. Boron was applied to the grape cluster in the 2018 and 2109 vintages, applications were made using a boric acid solution at a concentration of 0, 1, 2, 4 and 8 ml/L, at the phenological stages: end of bloom, buckshot berries, berry pea size, *veraison*, and 15 days before harvest. All wines were subjected to the same microvinification process. The grapes were analyzed for physical and productive variables. The maturation of the grapes and the oenological parameters of the wines were characterized by physical-chemical analysis, phenolic composition and organic acid by liquid chromatography and the mineral elements by mass spectrometry with inductively coupled plasma. Texture profile analysis was performed on the grapes with a texturometer and histological analysis of the grapes skins by optical microscopy. The results showed that the different concentrations of boron applied to the grapes, in the 2018 and 2019 vintage, showed significant influence the yield evaluated in relation to samples of grapes that were not submitted to boron application. The application of boron during the phenological cycle did not change the technological maturation of the grapes. The application of boron directly to the grape cluster had a significant influence on the individual phenolic compounds. Boron treatments increased the anthocyanins, phenolic acids and flavonols in grapes. The elemental composition showed that the application of boron influenced the concentration of elements in grapes and wines. The boron content increased in grapes and wines gradually according to the concentrations applied to the grapes. Histological analyzes showed the presence of polyphenols in the tissues of the grapes, which was possible to observe that the samples treated with boron have a greater distribution of these compounds in the cell tissue. In addition, the direct application of boron improved the tissue structure of the exocarp and mesocarp of the grapes and increased the number of cell wall layers, also influencing the textural properties of the grapes, such as the hardness and cohesion of the berries. The results indicate that the direct application of boron to the grape cluster showed a positive impact on the phytochemical composition of the grapes and wines.

Keywords: Micronutrient. *Vitis vinifera* L. Productivity. Phenolic Composition. Minerals. Wine.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1 - Cacho de uva da variedade Merlot.	24
Figura 2 - Principais ácidos orgânicos da uva e do vinho.	31
Figura 3 - Distribuição dos componentes na baga uva.	33
Figura 4 – Principais compostos flavonoides da uva e do vinho.	35
Figura 5 - Estrutura geral de ácidos fenólicos e estilbenos presentes na uva e no vinho.	39

Capítulo 2

Figura 1 – Valores de pH, acidez total titulável (ATT), sólidos solúveis totais (SST, °Brix) e índice de maturação (IM) durante o período de maturação de uvas Merlot com diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.	68
Figura 2 - Análise discriminante das amostras de uva com adição de diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019. Os centróides estão representados em cada grupo (*).	72
Figura 3 - Fotomicrografias de seções transversais da casca da uva após adição de diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.	73

Capítulo 3

Figura 1 – Análise de componentes principais da composição fenólica individual das uvas tratadas com diferentes concentrações de boro, safras 2018 (A) e 2019 (B).	107
Figura 2 - Fotomicrografias da casca da uva após adição de diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.	112

LISTA DE QUADROS

Capítulo 1

Quadro 1 – Funções do boro em diferentes partes da planta.....	26
---	----

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 1 - Análises físicas do cacho e de produtividade do vinhedo da variedade de uva Merlot após adição de diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.	66
Tabela 2 - Composição de ácidos orgânicos (g/L) da uva Merlot após aplicação de diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.	70
Tabela 3 – Propriedades texturais da uva Merlot tratada com diferentes concentrações de boro, safras 2018 e 2019.	76

Capítulo 3

Tabela 1 – Parâmetros clássicos de uvas Merlot tratadas com diferentes concentrações de boro e amostra controle, safra 2018 e 2019.	96
Tabela 2 - Parâmetros enológicos clássicos de vinho elaborados com uvas Merlot tratadas com diferentes concentrações de boro e amostra controle, safra 2018 e 2019.	97
Tabela 3 – Compostos fenólicos individuais da uva Merlot após adição de diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.	99
Tabela 4 - Compostos fenólicos individuais de vinho Merlot elaborados com uvas tratadas com diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.	100
Tabela 5 – Composição elementar de uvas Merlot após adição de diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.	108
Tabela 6 – Composição elementar de vinhos Merlot elaborados com uvas tratadas com diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.	110

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

% vol.	Teor alcoólico ou percentagem de álcool por volume
ADL	Análise discriminante linear
ACP	Análise de componentes principais
APT	Análise do perfil de textura
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
ICP-MS	Espectrmetro de massa com plasma indutivamente acoplado (do ingls “Inductively coupled plasma mass spectrometry”)
Ep	Epiderme
OIV	Organizao internacional da videira e do vinho (do francês “Organization Internationale de la Vigne et du Vin”)
SST	Sólidos solúveis totais
ATT	Acidez total titulável
IM	ndice de maturao

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS	18
1.1.1 Objetivo Geral	18
1.1.2 Objetivos Específicos	19
CAPÍTULO 1	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1 O CULTIVO DA VIDEIRA	21
2 FENOLOGIA E MATURAÇÃO DA UVA	22
3 A UVA MERLOT	23
4 UTILIZAÇÃO DE BORO EM PLANTAS	25
5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA UVA E DO VINHO	29
5.1 AÇÚCARES.....	30
5.2 ÁLCOOIS	30
5.3 ÁCIDOS ORGÂNICOS	31
5.4 COMPOSTOS FENÓLICOS	32
5.5 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR.....	41
6 HISTOQUÍMICA VEGETAL	42
REFERÊNCIAS	44
CAPÍTULO 2	
IMPACTO DA APLICAÇÃO DE BORO NA PRODUTIVIDADE, PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E TEOR DE ÁCIDOS ORGÂNICOS DA UVA MERLOT (<i>Vitis Vinifera</i>)	58
RESUMO	59
1 INTRODUÇÃO	60
2 MATERIAL E MÉTODOS	62
2.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EXPERIMENTAL	62
2.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	62
2.3 AMOSTRAS DE UVA	63
2.4 ANÁLISES FÍSICAS E DE PRODUTIVIDADE.....	63
2.4.1 Propriedades físicas.....	63
2.4.2 Produtividade do vinhedo.....	63
2.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	63
2.6 DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	64
2.7 MICROSCOPIA ÓPTICA	64
2.8 ANÁLISE DO PERFIL DE TEXTURA	65
2.9 ANÁLISES ESTATÍSTICA	65
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
3.1 ANÁLISES FÍSICAS E PRODUTIVIDADE DA VIDEIRA.....	65
3.2 ACOMPANHAMENTO DA MATURAÇÃO DA UVA	67
3.3 COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS	70
3.4 ANÁLISE DISCRIMINANTE LINEAR (ADL).....	71
3.5 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DA UVA	72
3.6 PERFIL DE TEXTURA.....	75
4 CONCLUSÃO	79
REFERÊNCIAS	80

CAPÍTULO 3	
APLICAÇÃO DE BORO NO CACHO DA UVA: EFEITO NO PERFIL FENÓLICO E ELEMENTAR DA UVA E DO VINHO.....	86
RESUMO.....	87
1 INTRODUÇÃO	88
2 MATERIAL E MÉTODOS	91
2.1 REAGENTES QUÍMICAS	91
2.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	91
2.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICOS	92
2.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	92
2.4.1 Polifenóis individuais.....	93
2.4.2 Antocianinas monoméricas.....	94
2.5 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR.....	94
2.6 ANÁLISE HISTOLÓGICA DA CASCA DA UVA.....	95
2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	95
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	96
3.1 PARÂMETROS CLÁSSICOS DA UVA E DO VINHO	96
3.2 EFEITO DA APLICAÇÃO DE BORO NA COMPOSIÇÃO FENÓLICA DAS UVAS E VINHOS.....	98
3.2.1 Análise de Componentes Principais.....	105
3.3 INFLUÊNCIA DA APLICAÇÃO DE BORO NA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DAS UVAS E DOS VINHOS.....	107
3.4 ANÁLISE HISTOQUÍMICA DAS CASCAS DAS UVAS	111
4 CONCLUSÃO.....	114
REFERÊNCIAS	115
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	122

1 INTRODUÇÃO

As plantas necessitam de elevados teores de nutrientes durante as fases de crescimento e desenvolvimento para melhorar a produtividade e obter frutos de qualidade. Os minerais são uma fonte de nutrientes frequentemente utilizados na agricultura, elementos como nitrogênio, potássio e fósforo e micronutrientes como o boro, zinco e ferro, são fundamentais para manter o bom desenvolvimento e qualidade das plantas (JONES *et al.*, 2009; SONGKHUN *et al.*, 2018). Além disso, a utilização de microelementos na agricultura é também uma alternativa para as plantas que apresentam problemas de baixo rendimento, má formação e frutificação dos frutos e deficiência nutricional (SINGH; RAM, 1983; KHAN *et al.*, 1993).

Pesquisadores demonstraram que a utilização de micronutrientes, como o boro, mostraram-se convenientes para o uso no campo, uma vez que não são tóxicos, apresentam boa eficácia e resposta rápida à planta (FERNÁNDEZ *et al.*, 2013). O boro é um micronutriente que possui importantes funções nos mecanismos de crescimento das plantas, o qual é regularmente utilizado na agricultura. É considerado essencial para a estabilização da parede celular, para a construção de partes reprodutivas como o crescimento do tubo polínico e a reprodução de sementes. Também é fundamental na translocação de açúcar e carboidratos, equilibrando os níveis de açúcar e amido na planta (BROWN *et al.*, 2002). A falta de boro pode resultar em problemas de produtividade e causar defeitos como raízes pequenas, caules curtos, má qualidade, rápido amadurecimento e má formação de frutos. A adição de boro na forma de ácido bórico, pode auxiliar no déficit nutricional da planta, o que resulta na manutenção e melhoramento da qualidade e da produtividade (DEMIRAY; DEREBOYLU, 2006).

Cabe ressaltar que dentre os micronutrientes, a ausência de boro nas plantas é a mais difundida no mundo. Considerando que a falta de boro pode causar redução da frutificação e do tamanho de frutos, como também necrose dos frutos, diversos estudos demonstram que a aplicação de boro melhora a produtividade e a qualidade de diferentes vegetais, como em culturas de romã (DAVARPANA *et al.*, 2016), abacates (BOLDINGH *et al.*, 2016), oliveiras (SAADATI *et al.*, 2013) e morangos (SINGH *et al.*, 2007). Nas uvas, pesquisadores avaliaram que a aplicação de boro na videria acarreta em melhora significativa da produtividade, no entanto não há dados na literatura até o momento, em relação a aplicação de boro na videria e seus efeitos na composição química da uva e os produtos derivados (CHRISTENSEN *et al.*, 2006; TADAYON *et al.*, 2018).

A uva é constituída por uma variedade de compostos, como açúcares, ácidos orgânicos, minerais, e os polifenóis que são metabólitos secundários com propriedades bioativas, como atividades antioxidante, anti-inflamatória, anticarcinogênica e neuroprotetora (ARON; KENNEDY, 2008; DAGLIA, 2011, TOALDO *et al.*, 2016). Os compostos fenólicos são particularmente importantes devido ao seu efeito na qualidade da uva e do vinho, pois desempenham papéis importantes nas propriedades sensoriais como cor e sabor, bem como atuam no potencial de envelhecimento e estabilidade do vinho, principalmente para o vinho tinto (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006; JACKSON, 2008; GARRIDO; BORGES, 2011).

Nesse contexto, diferentes ferramentas foram avaliadas nos últimos anos para identificar os efeitos da adição de micronutrientes na composição química dos frutos. Foi demonstrado que a biossíntese dos polifenóis nas uvas pode ser induzida em resposta da aplicação de diferentes nutrientes minerais como ferro (MA *et al.*, 2018; SHI *et al.*, 2018), cálcio (MARTINS *et al.*, 2020) e zinco (STEFANELLO *et al.*, 2020).

O estudo da composição química de uvas e vinhos tem sido uma das principais áreas de interesse na vitivinicultura, pois a videira, bem como os constituintes das uvas podem ser influenciados por inúmeros fatores como variedade, manejo do vinhedo, clima, solo entre outros (TEIXEIRA *et al.*, 2010; PORTU *et al.*, 2016). Na videira a desordem nutricional, juntamente com as condições climáticas adversas, são os principais fatores que exercem influência tanto na produtividade das uvas quanto na sua qualidade, podendo impactar também na composição química de seus produtos derivados, como por exemplo o vinho (ALBUQUERQUE, 2002; MAY, 2004).

Diante da importância do boro para o desenvolvimento de diversos frutos, considera-se de grande relevância estudar o efeito da aplicação de diferentes concentrações desse micronutriente direto nos cachos da uva, a fim de fornecer uma estratégia de gestão eficaz, econômica e ambientalmente segura para melhorar a produtividade e obter uvas de qualidade.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da aplicação de diferentes concentrações de boro nos cachos da uva Merlot (*Vitis vinifera L.*) sobre as propriedades físicas e químicas da uva e sobre a composição química do vinho.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito da aplicação de diferentes concentrações de boro direto nos cachos das uvas nos estádios de final da floração, grão chumbinho, grão ervilha, mudança de cor das bagas e 15 dias antes da colheita, produtividade do vinhedo e nas propriedades físicas das uvas Merlot;
- Investigar a influência da aplicação de diferentes concentrações de boro na estrutura da parede celular e nas propriedades mecânicas da parede celular da uva Merlot;
- Verificar a influência da aplicação de boro durante diferentes etapas do ciclo fenológico na composição química das uvas durante o período de maturação;
- Determinar os efeitos da aplicação de boro na composição fenólica e elementar das uvas e dos vinhos.

CAPÍTULO 1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 O CULTIVO DA VIDEIRA

O registro de cultivo de uvas no Brasil existe desde o século XVI, quando ocorreu a chegada de colonizadores portugueses à Capitania de São Vicente, atualmente Estado de São Paulo. Com o desenvolvimento dessa prática, deu-se a expansão da viticultura no Brasil, que atualmente encontra-se em diferentes regiões que apresentam condições ambientais distintas, com diversos sistemas de cultivo e com ampla variabilidade de recursos genéticos, o que acarretou na diversificação e na produção de diferentes variedades de uvas no país (PROTAS; CAMARGO; MELO, 2003; CAMARGO *et al.*, 2011).

Diversos elementos climáticos, como radiação solar, temperatura, umidade relativa do ar, chuva e velocidade do vento, são considerados como fatores importantes para o cultivo da videira. Deve-se considerar que as condições climáticas anuais exercem influência no crescimento e o desenvolvimento da planta, na ocorrência de pragas e doenças, em suas necessidades hídricas e na produtividade e qualidade da uva (TEIXEIRA *et al.*, 2010).

O cultivo da videira é influenciado também pela nutrição mineral do solo, sendo considerada uma componente chave do manejo do vinhedo. Sendo assim, o baixo desempenho de um vinhedo está, entre outros fatores, relacionado com as características do solo, principalmente, a carência nutricional. Os solos brasileiros normalmente apresentam baixos teores de minerais, fato este que pode influenciar no aparecimento de diferentes sintomas relacionados a esta deficiência nas plantas como, por exemplo, má formação dos cachos, diminuição do crescimento das plantas, redução no tamanho das folhas, coloração anormal (amarelecimento) e baixo crescimento das raízes da videira (TERRA, 2003). Independente de outros fatores de produção, as adubações devem ser realizadas com base nas condições do solo e das exigências da cultura da videira, para que se obtenham produtividades adequadas e uvas com excelente qualidade (MELO, 2003; TEIXEIRA *et al.*, 2010).

A produtividade da videira é um dos principais fatores afetados pelos diversos aspectos citados, principalmente pela nutrição mineral. A forma como a planta é conduzida, considerando o manejo do vinhedo, define o rendimento e a qualidade dos frutos e tem influência direta sobre a atividade metabólica da planta (HASELGROVE *et al.*, 2000). Pesquisadores estão buscando alternativas para aumentar a produtividade da videira como também obter uvas de qualidade utilizando produtos comerciais cujos

componentes ativos também são encontrados naturalmente nas plantas, como por exemplo, os produtos à base de minerais (PARRADO *et al.*, 2007; THOMIDIS *et al.*, 2016; BALDI *et al.*, 2017).

2 FENOLOGIA E MATURAÇÃO DA UVA

Compreender o ciclo fenológico da videira se tornou uma exigência para os viticultores, visto que, possibilita aperfeiçoar as práticas de manejo e melhorar o controle de cada estágio do desenvolvimento da videira. Conhecendo e definindo cada estágio fenológico é possível, por exemplo, organizar o período certo de colheita, de acordo com os estágios de maturação da uva (KHUN *et al.*, 1996). O tempo de cada estágio fenológico é distinto em cada região devido às variedades das uvas, condições de solo e variações climáticas, as quais podem alterar a qualidade das uvas e conseqüentemente, dos vinhos (JONES; DAVIS, 2000).

O ciclo fenológico para as variedades *Vitis* pode ser representado por 9 fases gerais do desenvolvimento da videira, sendo eles 1) período de dormência – gema dormente; 2) ponta verde; 3) folhas separadas; 4) inflorescência; 5) botões florais separados; 6) floração; 7) frutificação; 8) início da maturação; 9) maturação plena maturação (JACKSON, 2000).

Entre o fim do outono e o início do inverno começa o período de repouso das videiras, tendo como característica a paralisação da multiplicação celular e queda das folhas. As baixas temperaturas que ocorrem nesse estágio são de fundamental importância, sendo responsáveis por reverter o período de dormência. Devido à mobilização das reservas acumuladas na planta as atividades fisiológicas recomeçam após o período de dormência, iniciando a brotação. A temperatura e a incidência de chuvas influenciam o desenvolvimento das gemas, o aparecimento das folhas e o processo de florescimento. Após a fertilização das flores, inicia-se o desenvolvimento dos frutos, o qual apresenta grande demanda por nutrientes. Nesse estágio acontece a expansão celular onde haverá o fechamento do cacho e o aumento do tamanho das bagas. O último período que caracteriza a maturação das uvas inicia com a mudança de coloração das uvas, ocorrendo a sínteses de vários compostos químicos e estende-se até a colheita da fruta, quando a maturação plena é atingida (JACKSON, 2000; JONES *et al.*, 2010).

A maturação das uvas é caracterizada pela mudança de cor da baga até a colheita, com duração média de 30 a 70 dias, dependendo da variedade da uva cultivada e da região

de produção. Ao longo da maturação ocorrem diversas alterações nas bagas que refletem em alterações na sua composição química (KENNEDY; MATTHEWS; WATERHOUSE, 2000). A parede das células da casca e da polpa perdem rigidez fazendo com que as bagas amoleçam progressivamente, ocorre o aumento no teor de pigmentos corantes na casca das uvas tintas, acúmulo de açúcares, diminuindo assim a acidez, aumento do pH, síntese de substâncias aromáticas e modificação do sabor (MOTA *et al.*, 2006; LE MOIGNE *et al.*, 2008). Esta etapa de alteração de coloração das bagas de uva (*veraison*) pode ser dividido em sub estádios baseados no metabolismo da uva e no transporte contínuo de substâncias da planta para o fruto. Durante essa fase, água, açúcares, minerais e compostos nitrogenados são transportados para a baga via floema, e a sacarose é então hidrolisada a glicose e frutose no grão (BISSON, 2001).

A altitude influencia na produção de uvas com características distintas, sendo a maturação fenológica uma das características mais importantes, permitindo a elaboração de vinhos de qualidade (ROSIER, 2004; GRIS *et al.*, 2010). Os parâmetros climáticos também apresentam relação sobre a maturação e a qualidade das uvas. Apresentando forte influência sobre a videira em todas as fases de desenvolvimento fenológico. Devido ao perfil térmico anual de algumas regiões, a temperatura noturna durante o período de maturação pode ser tão baixa que ela minimiza a perda de carboidratos causados pelo crescimento noturno excessivo. Essas baixas temperaturas influenciam no metabolismo da videira, retardando o amadurecimento dos frutos, reduzindo o crescimento das plantas e permitindo maturação fenológica mais completa (ROSIER *et al.*, 2004; FALCÃO *et al.*, 2010).

3 A UVA MERLOT

A uva Merlot (Figura 1) é uma variedade *Vitis vinifera*, originária do sudoeste da França. De acordo com Boursiquot *et al.* (2009), a uva Merlot é proveniente do cruzamento entre as uvas Cabernet Franc (*V. vinifera*) e Magdeleine Noire de Charentes (*V. vinifera*). É considerada uma das variedades *V. vinifera* mais cultivadas no Brasil, ficando atrás apenas da uva Cabernet Sauvignon. Juntamente com outras cultivares *V. vinifera*, a uva Merlot marcou o início da produção de vinhos finos varietais brasileiros (RIZZON; MIELE, 2003).

Figura 1 - Cacho de uva da variedade Merlot.



Fonte: David Carrero Fernández-Baillo (2004).

Pesquisadores demonstram que esta uva foi uma das viníferas que melhor se adaptou às condições climáticas dos estados do sul do Brasil, apresentando boa tolerância a condições ambientais adversas, com registros de cultivo em locais que variam de 130 a 1415 m de altitude (TOMAZETTI *et al.*, 2015).

Como características desta variedade destaca-se o tamanho dos cachos que variam de 100 a 200 g, de aspecto cilíndrico, solto e alado, com pedúnculo fino. As bagas são pequenas, com 1,6 a 1,8 g, ligeiramente ovais com diâmetro de aproximadamente 13 mm, bem presas ao pedúnculo, com engajo que confere aproximadamente 3,5% da massa do cacho. Normalmente as bagas possuem apenas uma semente, que pesa em média 40 mg e que corresponde a 3,5% do peso da baga. No entanto, pesquisas demonstraram que esta variedade pode apresentar baixa frutificação efetiva (MAY, 2004; DRY *et al.*, 2010). Esse problema é geralmente relacionado a distúrbios reprodutivos caracterizados pela má formação das bagas, número reduzido de bagas nos cachos e bagas pequenas sem sementes (comumente chamada de "bagas granulares"). As bagas sem semente possivelmente surgem de um evento partenocárpico causado por fertilização incompleta devido ao comprometimento do crescimento do tubo polínico. Ainda que pouco se saiba sobre os fatores que desencadeiam esse fenômeno, pesquisadores têm associado com a deficiência de minerais na planta, como por exemplo deficiência de boro (MULLINS *et al.*, 1992; KELLER, 2005; CHRISTENSEN *et al.*, 2006).

Para quebrar a dormência e iniciar o período de brotação esta variedade necessita de aproximadamente 300 horas de frio o que caracteriza como uma cultivar de média exigência em frio. Para completar seu ciclo, que alterna de 148 a 212 dias, demanda de

1350 a 1781 graus-dias, conforme condições da região de plantio. A produção é em média de 5 kg de cacho por planta, dependendo do manejo adotado (MOTA *et al.*, 2010; BRIGHENTI *et al.*, 2013).

Os vinhos elaborados com a uva Merlot apresentam cor vermelho intensa, são equilibrados com predomínio de aromas frutados, com destaque para as notas de frutas de bosque e herbáceas, podem apresentar também notas de pimenta e fruta madura (ameixa) que, após alguns de anos de envelhecimento, evoluem em direção a notas de especiaria e notas fenólicas com complexidade agradável (RIZZON; MIELE, 2003; PORRO; STEFANINI, 2016). Gris *et al.* (2011) avaliaram a composição fenólica e atividade antioxidante de vinhos de uva Merlot provenientes de São Joaquim/SC e observaram a presença de altas concentrações de catequina refletindo a alta capacidade antioxidante dos vinhos dessa variedade.

4 UTILIZAÇÃO DE BORO EM PLANTAS

O boro (B) está presente na natureza principalmente em forma de complexos de organoboro com sódio e oxigênio. É um mineral comum no meio ambiente e pode ser encontrado naturalmente em rochas, solo e água (WOODS *et al.*, 1994; HUNT *et al.*, 2003; KOT *et al.*, 2009). Os complexos de organoboro, que contêm ligações B-O ou B-N como ortoborados, são formados em tecidos de plantas, animais e humanos sendo muito importantes nos sistemas biológicos. Em um organismo, cerca de 96% do boro está presente como ácido bórico não carregado $B(OH)^3$ e uma pequena quantidade na forma de ânion borato $B(OH)^4$ (DEVIRIAN *et al.*, 2003; HUNT *et al.*, 2003; BOLANOS *et al.*, 2004). O boro está envolvido na integridade estrutural e funcional da parede e membranas celulares, fluxos de íons (H^+ , K^+ , PO_4^{3-} , Rb^+ , Ca^{2+}) através das membranas, divisão e alongamento celular, metabolismo de nitrogênio e carboidratos, transporte de açúcar, proteínas citoesqueléticas e enzimas ligadas ao plasmalema, ácido nucleico, ácido indolacético, poliaminas, ácido ascórbico e metabolismo e transporte de fenol (KARIOTI *et al.*, 2006; BROWN; BASSIL, 2011; ZHOU *et al.*, 2015)

O boro tem a capacidade de formar complexos com terminações “diol” e “polidiol”, particularmente “cis-diol” na formação das paredes celulares. Compostos polihidróxidos com configuração cis-diol são necessários para a formação desses complexos nas paredes celulares. Estes compostos servem, por exemplo, como constituintes da fração hemicelulósica das paredes celulares. Em plantas superiores, pelo menos, uma

proporção substancial do teor total de boro é complexada na configuração ‘cis-diol’ nas paredes celulares (THELLIER *et al.*, 1979).

O boro é considerado um micronutriente necessário para o desenvolvimento de plantas e vários organismos (BLEVINS; LUKASZEWSKI, 1998), uma vez que participa do metabolismo de ácidos nucléicos, metabolismo de carboidratos e proteínas, síntese da parede celular, integridade e função da membrana, estrutura da parede celular e metabolismo de fenol (GOLDBACH *et al.*, 2007; MIWA *et al.*, 2007). As funções do boro em diferentes partes das plantas estão resumidas no Quadro 1.

Quadro 1 – Funções do boro em diferentes partes da planta.

FUNÇÃO DO BORO NAS PLANTAS		
Produção de Flores	Interação estrutural da parede e membrana celular	Fixação de nitrogênio
Formação de Antera	Fluxo de íons	Captação de íons
Polinização	Divisão celular	Metabolismo fenólico e de N
Germinação de pólen	Abertura e fechamento de estômatos	Metabolismo do ácido nucléico e indolacético
Crescimento do tubo polínico	Fotossíntese	Respiração Vegetal
Fixação de sementes	Transporte de K ⁺	Transporte de açúcar
Produtividade da planta	Teor de Clorofila	Desenvolvimento de raízes laterais

Fonte: Adaptação de Shirren *et al.*, (2018)

O desempenho ideal da planta depende de vários fatores, incluindo a capacidade de absorção de nutrientes e a distribuição para outras partes em crescimento. O boro é amplamente distribuído na natureza e está disponível na forma de ácido bórico ou borato não carregado para as plantas, dependendo das condições locais do solo, como umidade, temperatura e pH do solo, salinidade, matéria orgânica, assim como com as condições climáticas, incluindo chuvas. A deficiência de boro é uma desordem nutricional muito comum nas plantas, principalmente em regiões tropicais, pois sob alta pluviosidade nestas latitudes do planeta, o boro é facilmente lixiviado como B(OH)₃. A disponibilidade de boro decresce com o aumento do pH, principalmente em solos mais alcalinizados e com alto teor de argilas, provavelmente devido à formação de B(OH)₄ e adsorção de ânions. Num mesmo solo, há diferenças entre espécies de plantas na aquisição do boro, o que denota diferentes quantidades do elemento requerido para o crescimento (MARSCHNER, 1995).

A deficiência de boro nas plantas resulta na formação de parede celular anormal, polimerização do citoesqueleto alterada e alterações na permeabilidade da membrana plasmática. Além disso, a expansão da folha, o alongamento da raiz, o desenvolvimento de flores e frutos são inibidos. A deficiência de boro interfere em muitos processos fisiológicos, metabolismo dos carboidratos, metabolismo do RNA e na estrutura da parede celular (PARR *et al.*, 1983; KOT *et al.*, 2009).

Pesquisadores observaram que a presença de boro em tratamentos minerais fornecidos a plantas de cenoura duplicou o acúmulo de nutrientes minerais no tecido radicular da cenoura comestível. A adição de boro desempenhou um papel importante no aumento da integridade da estrutura da parede celular da planta e a resistência à danos dos materiais vegetais também foi aumentada. Os mesmos autores discutem que a ausência deste mineral pode acarretar em anormalidades como modificação na célula, fragmentação celular e espaços entre a ligação das células (SINGH *et al.*, 2010). As paredes primárias de plantas deficientes em boro não são lisas, mas caracterizadas por deposições irregulares de compostos e misturados a materiais das membranas. Há uma alta concentração de substâncias pécticas e alta incorporação de glicose β -1,3, o principal componente da calose que também se acumula em tubos crivados do floema em plantas deficientes em boro, diminuindo assim o transporte no floema (RAJARATNAM *et al.*, 1974; VAN DE VENTER; CURRIER, 1977; HIRSCH *et al.*, 1980; DUGGER *et al.*, 1985).

Wojcik *et al.* (2008) observaram em um estudo que em condições de deficiência de boro a adição do mineral ao meio de cultivo de macieiras melhorou significativamente a nutrição, o vigor e a qualidade das maçãs, assim como estimulou a síntese do próprio boro nas macieiras. Os mesmos autores observaram que a aplicação foliar, no início do desenvolvimento das macieiras, foi bem-sucedida quanto a melhora do crescimento reprodutivo.

Outros estudos demonstraram que o tratamento com boro induziu a uma diminuição dos espaços entre a membrana celular de frutos de laranja-de-umbigo. A aplicação pré-colheita desse nutriente em frutos de laranja-de-umbigo influenciou significativamente a estrutura das células no tecido da membrana, como o tamanho e o número das células, regulando os teores de fibra alimentar e melhorando a estrutura do tecido da membrana celular (DONG *et al.*, 2000; DONG *et al.*, 2009).

O valor nutricional dos alimentos pode ser gerenciado pela manipulação de aplicações de nutrientes minerais. O suplemento de boro, por exemplo, é necessário para

a produção de α e β caroteno na cenoura e também pode apresentar um efeito positivo na produção de licopeno. Tratamentos minerais com boro desempenham influência no acúmulo de ácidos fenólicos em raízes de cenouras selvagens e em meios onde não há o fornecimento de boro pode levar a redução nos níveis de antocianinas das cenouras (*Dacus Carot*). Além do mais, a utilização do boro como suplemento pode impactar no rendimento da produção e também no tamanho das cenouras (SINGH *et al.*, 2012).

Saadati *et al.* (2013) avaliaram a influência da aplicação de boro sobre as alterações dos teores de óleo, carboidratos solúveis e pigmentos fotossintéticos de três cultivares de azeitona durante o amadurecimento dos frutos. A aplicação foliar do boro induziu aumento da concentração de compostos fenólicos, açúcares e de ácido oleico nos frutos de oliveira, elevando assim a qualidade desses frutos.

Davarpanah *et al.* (2016) ao avaliar os efeitos da aplicação foliar de nano fertilizantes à base de zinco e boro na produção e qualidade de frutos de romã observaram que a pulverização foliar destes nano fertilizantes aumentou o rendimento dos frutos, assim como acarretou em aumento da qualidade do fruto no momento da colheita o qual foi avaliado pelo índice de maturação, pH e o teor de sólidos solúveis totais.

A aplicação foliar de boro em combinação com cálcio apresentou-se benéfica em pesquisa realizada com morangos. As aplicações desses tratamentos minerais reduziram a incidência de distúrbios fisiológicos, como albinismos, malformação da fruta e doenças como a podridão cinzenta, o que auxilia na obtenção de maior rendimento e melhor firmeza dos frutos (SINGH *et al.*, 2007).

Como apresentado, a deficiência de boro tem sido amplamente estudada e associada aos defeitos reprodutivos das plantas. Entretanto, há poucos dados na literatura, até o momento, sobre os transportadores de boro na videira e sua relação com o desenvolvimento dos frutos, assim como, não há dados publicados na literatura sobre o efeito da aplicação de boro na concentração de metabólitos secundário das uvas.

O baixo desempenho de um vinhedo pode estar relacionado com fatores do solo, principalmente, a carência nutricional. Os solos brasileiros normalmente apresentam baixos teores de boro disponíveis para a videira (MELO, 2003). Os sintomas iniciais de carência de boro surgem nos órgãos mais novos da videira, em virtude da sua baixa mobilidade na planta. Os sintomas compreendem o amarelecimento das áreas internervais das folhas apicais e a má formação dos cachos, com presença de bagas normais entremeadas com bagas pequenas, das quais algumas são alongadas e com superfícies curvadas e manchas escuras na casca. Muitas delas apresentam necrose da polpa, bem

visível quando verde, além de bagas com manchas de cor chumbo (FREGONI, 1980; TERRA, 2003).

Pesquisadores afirmam que a deficiência de boro pode ter um efeito drástico na qualidade e produtividade dos frutos, mesmo quando há apenas sintomas foliares leves a moderados (CHRISTENSEN *et al.*, 2006). Esta deficiência do boro na videira pode também estar associada com as condições climáticas do local do vinhedo e também com a ocorrência da polinização deficiente em videira. Nessas condições, o sintoma caracteriza-se pela retenção das caliptras por ocasião do processo de floração, causando a queda dos botões florais e, conseqüentemente, a diminuição da frutificação. Ocorre o aparecimento de bagas de tamanho reduzido, com cachos malformados, diminuindo a qualidade da uva (FRÁGUAS, 1996).

A concentração de boro foi avaliada em bagas de uva com frutificação efetiva e em bagas de uvas sem sementes e de baixa frutificação. Os pesquisadores observaram que a concentração de boro em bagas desenvolvidas apresentou-se maior do que em bagas com baixa frutificação no estágio de *pré-veraison*. O acúmulo de boro durante o desenvolvimento da uva atinge seu pico nos estágio de rápido crescimento *pré-veraison* e *pós-veraison*, e diminui no estágio em que o crescimento da baga é cessado (PÉREZ-CASTRO *et al.*, 2012).

Estudos demonstram que a aplicação de boro apresenta atividade antifúngica contra o mofo cinzento em uvas, inibindo a germinação de esporos e o crescimento micelial do fungo *Botrytis cinerea*. O fungo *Botrytis cinerea* é considerado um dos patógenos mais comuns nas uvas, o qual desenvolve uma doença denominada de podridão cinzenta, e traz grandes perdas na qualidade das uvas após a colheita (CAPPELLINI *et al.*, 1986; QIN *et al.*, 2007; QIN *et al.*, 2010). Este efeito antifúngico do boro pode estar envolvido em sua capacidade de romper a membrana celular do fungo, causando o vazamento de materiais citoplasmáticos e à morte do patógeno. A utilização de boro apresenta vantagem quando comparada com outros sais, como carbonato de sódio e carbonato de potássio, que apesar de ser eficaz no controle do mofo cinzento nas uvas, a aplicação de carbonato de sódio e potássio podem causar escurecimento dos pedicelos e manchas escuras nas bagas (GABLER; SMILANICK, 2001; QUIN *et al.*, 2010).

5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA UVA E DO VINHO

5.1 AÇÚCARES

Os principais açúcares presentes nas uvas são glicose e frutose. No início da maturação das uvas predomina a presença de glicose, e ao final a relação glicose/frutose, diminui, e o teor desses dois açúcares se equivalem. A sacarose raramente é encontrada em variedades da espécie *V. vinifera*, no entanto pode estar presente em até 10 % nos frutos de outras espécies de uva (*V. labrusca*, *V. bourquina*, entre outras). O teor de açúcares é caracterizado como sólidos solúveis totais (SST), expressos em ° Brix. A concentração de açúcares nas uvas é uma das mais importantes características para o processo de vinificação, uma vez que o vinho é o resultado da transformação fermentativa dos açúcares da uva em álcool e outros produtos secundários (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006). No entanto, açúcares não fermentescíveis como arabinose, ramnose e xilose, também podem estar presentes nas uvas e quando presentes nos vinhos são denominados de açúcares residuais (JACKSON, 2008).

O teor de açúcares da uva pode ser influenciado por diversos fatores como espécie e variedade da uva, local de produção, estágio de maturação e sanidade da uva (JACKSON, 2008). Além disto, a privação ou deficiência de minerais como boro na planta também podem interferir no metabolismo dos carboidratos, especialmente de monoglicosídeos. Derivados do boro, como o ácido bórico e borato, fazem interações reversíveis com biomoléculas que contêm grupos *cis*-hidroxila adjacentes, como as moléculas de açúcar (HUNT, 2007; BARRANCO *et al.*, 2009).

5.2 ÁLCOOIS

O etanol (álcool etílico) é um dos compostos mais abundantes no vinho. É produzido essencialmente pela fermentação alcoólica do açúcar no mosto, no entanto em condições anaeróbicas (maceração carbônica) as células da uva também são capazes de formar pequenas quantidades a partir do ácido málico. Nos vinhos o etanol é expresso em termos de teor alcoólico ou a porcentagem de álcool por volume seu teor é correspondente ao teor de sólidos solúveis totais da uva, sendo influenciado pelas condições da safra e grau de maturação das uvas (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

O teor de etanol é fundamental para a estabilidade, o envelhecimento e as propriedades sensoriais do vinho, com efeito na sensação de calor, no corpo, na viscosidade, no sabor, acidez, aroma, textura e estabilidade microbiológica. O etanol pode

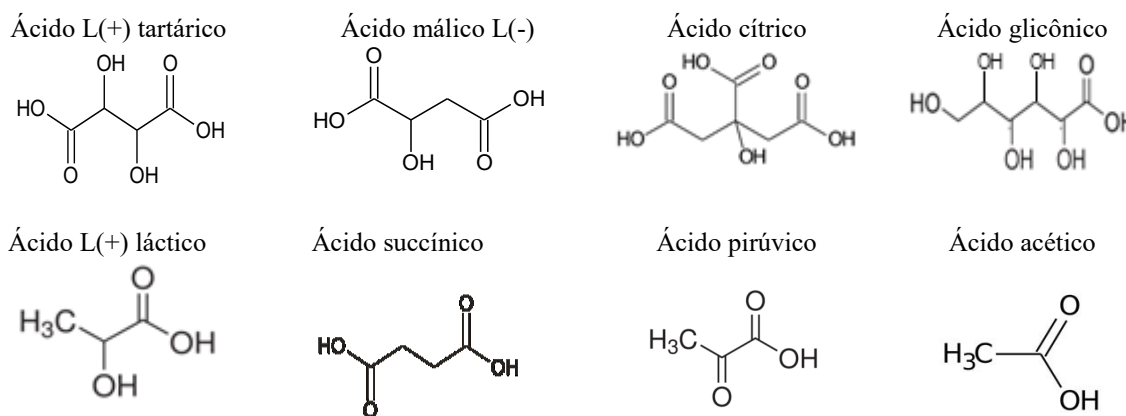
ser relevante na solubilização de compostos aromáticos não polares, reduzindo a perda destes aromas pela volatilização com o gás carbônico durante a fermentação alcoólica (JACKSON, 2008; MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

Além do etanol, outro álcool simples presente em pequena concentração no vinho é o álcool metílico (metanol), que pode ser formado durante a fermentação alcoólica, resultante da hidrólise enzimática dos grupos hidroxil da pectina durante o processo fermentativo (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

5.3 ÁCIDOS ORGÂNICOS

Os principais ácidos orgânicos presentes nas uvas são o málico e o tartárico, e em menor concentração o ácido cítrico. A concentração de ácidos orgânicos reflete importantes parâmetros de qualidade de uvas e vinhos durante o processamento e no produto final. O teor de ácidos orgânicos na uva varia de acordo com as condições climáticas, solo, variedade da uva, localização do vinhedo, como também com as práticas agrônômicas utilizadas no manejo (VILJAKAINEN; LAAKSO, 2000). Na Figura 2 estão apresentadas as estruturas dos principais ácidos orgânicos encontrados em uvas e vinhos.

Figura 2 - Principais ácidos orgânicos da uva e do vinho.



Fonte: Jackson (2008).

As concentrações de ácido tartárico em uvas podem atingir valores de 15 g/L no final da fase de crescimento vegetativo da baga. O ácido tartárico é um ácido considerado relativamente forte, o qual confere ao vinho pH entre 3,0 e 3,5. A concentração do ácido tartárico nos vinhos também é influenciada pela concentração dos íons potássio e cálcio,

os quais participam de reações com o ácido tartárico podendo formar sais de tartarato que precipitam durante o processo de vinificação (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006). O ácido málico natural da uva é o isômero L(-), é formado da hidrólise dos açúcares nos tecidos vegetais, é um ácido fraco e pouco estável, sendo que o teor de ácido málico na baga da uva é mais elevado no início da maturação. Entre os fatores que interferem no teor de ácido málico da uva, destacam-se o vigor da videira e a disponibilidade de cátions, especialmente de potássio (FLANZY, 2000; RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

No vinho, o monitoramento da concentração dos ácidos orgânicos é de grande utilidade para verificar a evolução da acidez durante o processo de vinificação. Os principais ácidos produzidos durante o processo de fermentação são: L(+)-ácido láctico, D(-) ácido láctico, ácido succínico, ácido acético, ácido oxaloacético e ácido fumárico. O ácido láctico é produzido quantitativamente pela ação das bactérias lácticas que transformam o ácido málico (dicarboxílico) em ácido láctico (monocarboxílico). Este ácido contribui para a complexidade de aromas e sabores do vinho, além de auxiliar na estabilidade microbiológica (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006; JACKSON, 2008). O ácido acético é o principal constituinte da acidez volátil do vinho, mas há outros ácidos que também contribuem, como por exemplo, os ácidos butírico e fórmico. O ácido acético é originado do acetaldeído e sua presença é comum em baixas concentrações no vinho (VILJAKAINEN; LAAKSO, 2000; ZOTOU; LOUKOU; KARAVA, 2004).

5.4 COMPOSTOS FENÓLICOS

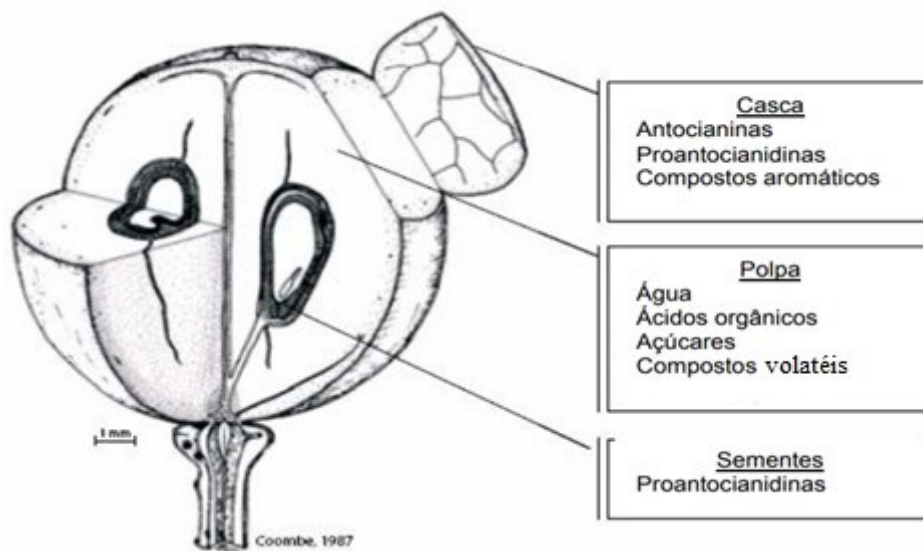
Os compostos fenólicos são os metabólitos secundários mais amplamente distribuídos, presentes em todo o reino vegetal. Nas plantas são essenciais para o seu crescimento e reprodução, além disso, desempenham função protetora por isso, podem ser também sintetizados em condições de estresse da planta, como infecções, ferimentos e radiações ultravioleta, entre outros (HARBORNE, 1980; SIMÕES *et al.*, 2000; NACZKI; SHAHIDI, 2004).

Os compostos fenólicos são quimicamente definidos como substâncias formadas pelo anel aromático com grupos hidroxilas, associadas diretamente à estrutura cíclica. São classificados de acordo com estruturas químicas em fenóis simples, ácidos fenólicos, formas aldeídicas de ácidos fenólicos, ácidos fenilacéticos, fenilpropanóides e seus derivados, cromonas e cumarinas e álcoois cinâmicos. Os fenólicos são responsáveis pelas características sensoriais gerais dos alimentos vegetais, podendo contribuir para o

sabor e a cor de muitos tipos de frutas (JACKSON, 1994; BRAVO, 1998; WINDSON *et al.*, 2011).

As uvas são consideradas uma das principais fontes de compostos fenólicos, os quais estão distribuídos na casca, polpa e sementes. Os principais polifenóis presentes na uva compreendem as antocianinas, flavonóis, flavanóis e os ácidos fenólicos. A concentração de polifenóis na uva depende da variedade, das condições climáticas, do solo, do estágio de maturação da uva, das práticas de cultivo, entre outros (SHAHIDI; NACZK, 1995; JACKSON, 2008). A Figura 3 apresenta a distribuição dos principais compostos fitoquímicos nos tecidos na baga de uva.

Figura 3 - Distribuição dos principais componentes fitoquímicos na baga uva.



Fonte: Cerpa-Calderon; Kennedy (2008).

A casca da uva representa de 5 a 10 % do peso fresco da uva. Esse tecido protege a fruta da desidratação e injúrias físicas e ainda constitui uma barreira hidrofóbica contra a contaminação fúngica. Na casca da uva são encontradas as substâncias responsáveis pelo sabor, aroma e pigmentação. A concentração desses compostos varia de acordo com a variedade, clones, condições ambientais e práticas agronômicas (KENNEDY, 2002; JACKSON, 2008). A polpa representa cerca de 80 % do peso da fruta e é constituída de açúcares (glicose e frutose), ácidos orgânicos, cátions minerais, compostos nitrogenados, substâncias pécicas (polímeros de ácido galacturônico), entre outros compostos (KENNEDY, 2002, PERESTRELO *et al.*, 2012; REBELLO *et al.*, 2013). As sementes presentes na uva contribuem com a concentração de flavanóis e proantocianidinas,

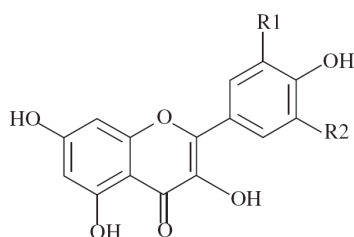
responsáveis pela adstringência e amargor do vinho (GIOVANNINI, 2005; JACKSON, 2008; GARRIDO; BORGES, 2011; RINALDI *et al.*, 2015).

Nos vinhos, os compostos fenólicos contribuem para suas características sensoriais, como cor, adstringência, amargor e outras características que definem a sua estrutura. A concentração de compostos fenólicos dos vinhos é influenciada pelos processos pré-fermentativos como desidratação, maceração, clarificação e adição de produtos enológicos fermentativos e por reações químicas ou enzimáticas que ocorrem após a fermentação, durante o envelhecimento do vinho em barril e garrafa (WATERHOUSE, 2002; RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006; GARRIDO; BORGES, 2013; PANCERI *et al.*, 2013).

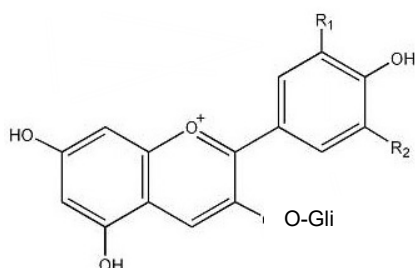
Diversas pesquisas têm sido realizadas avaliando os efeitos bioquímicos e farmacológicos dos compostos fenólicos presentes na uva e seus derivados, os quais apresentam atividade antioxidante *in vitro* e *in vivo* (RODRIGO *et al.*, 2005; BURIN *et al.* 2010; GRIS *et al.*, 2011; TOALDO *et al.*, 2016). Pesquisadores afirmam que a ingestão moderada de vinho também é capaz de inibir a incidência de certos tipos de câncer e doenças inflamatórias (BROWNSON *et al.*, 2002; LUCERI *et al.*, 2002; RIFICI, SCHNEIDER e KHACHADURIAN, 2002).

5.4.1 Flavonoides

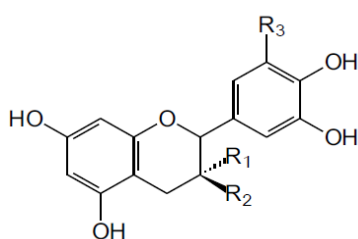
Os flavonoides constituem o maior grupo de compostos fenólicos de plantas. Apresentam um esqueleto C6-C3-C6, sendo dois anéis fenólicos (A e B) unidos por um anel central de pirano (C). São biossintetizados a partir de derivados de ácidos acéticos / fenilalanina por meio da via do ácido chiquímico. São classificados pelo grau de oxidação, anularidade do anel C e posição de conexão do anel B. Diferenças na oxidação e variações nas configurações de substituição do anel C e na ligação deste com o anel B resultam em subclasses de flavonoides como: flavonóis, flavonas, isoflavonas, flavanonas, antocianinas e flavanóis (HOLLMAN; KATAN, 1999; WANG *et al.*, 2018). As estruturas dos principais compostos flavonoides presentes em uvas e vinhos estão apresentados na Figura 4.

Figura 4 – Principais compostos flavonoides da uva e do vinho.*Flavonóis*

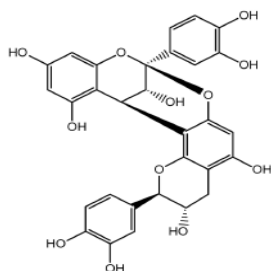
	R1	R2
Quercetina	OH	H
Miricetina	OH	OH
Campferol	H	H

Antocianinas

	R1	R2
Malvidina	COH ₃	COH ₃
Delfinidina	OH	OH
Peonidina	COH ₃	H
Cianidina	OH	H
Petunidina	OH	COH ₃
Perlagoidina	H	H

Flavanóis

	R1	R2	R3
(+)-Catequina	OH	H	H
(-)-Epicatequina	H	OH	H
(+)-Galocatequina	OH	H	OH
(-)-Epigalocatequina	O	OH	OH

Proantocianidinas

	R1	R2	R3	R4
B1	OH	H	H	OH
B2	OH	H	OH	H
B3	H	OH	H	OH
B4	H	OH	OH	H

Fonte: Adaptação Ribéreau-Gayon *et al.* (2006).

Os flavonoides estão naturalmente nas plantas nas formas glicosilada ou metilada as quais são estruturas mais estáveis, com maior biodisponibilidade e bioatividade. A glicosilação de flavonoides ocorre através de uma ferramenta biológica, a glicosiltransferase, na qual a enzima catalisa a ligação da molécula de açúcar em aglicona resultando em glicosídeos. Do mesmo modo, a metilação do grupo hidroxil nos flavonoides ocorre na presença de metiltransferase que liga unidades metiladas a aglicona para formar metóxidos. A metilação pode ocorrer via oxigênio ou átomo de carbono para formar compostos O-metilados ou C-metilados, respectivamente (KOIRALA *et al.*, 2016).

5.4.1.1 Flavonóis

Dentre os flavonoides da uva, os flavonóis ocorrem na menor concentração, variando de 1 a 10% do teor fenólico total, conforme as condições de cultivo e a variedade de uva. A síntese de flavonóis ocorre durante o desenvolvimento da baga e, posteriormente, durante o amadurecimento (DOWNEY *et al.*, 2003). Os flavonóis são localizados principalmente nas cascas, onde se acumulam nos vacúolos celulares da epiderme e hipoderme externa. Nos vinhos apresentam função importante, podendo agir na formação de copigmentos com as antocianinas (JACKSON, 2008).

Os principais flavonóis da uva e do vinho (Figura 4) são a campferol, quercetina e miricetina, dentre estes, a quercetina é apresenta maior destaque devido suas propriedades farmacológicas e antioxidante. São encontrados principalmente em sua forma glicosilada, sendo que a quercetina-3-glicosídeo está presente em maior concentração (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

Diferentes práticas agrícolas podem influenciar na concentração de flavonóis na uva como, por exemplo, o suprimimento da videira com nutrientes minerais. Pesquisadores observaram que aplicações de nutrientes minerais pode efetuar melhorias no metabolismo secundário desses frutos e conseqüentemente aumentar a qualidade da uva e do vinho (SHI *et al.*, 2018).

5.4.1.2 Antocianinas

As antocianinas pertencem ao grupo dos flavonoides e são responsáveis pela maioria das cores presentes em flores e frutos. Em uvas tintas, a concentração de

antocianina é um importante parâmetro de qualidade, pois reflete nas características sensoriais do vinho (MUÑOZ *et al.*, 2004).

A estrutura química das antocianinas (Figura 4) é constituída de dois anéis benzênicos ligados por um heterociclo oxigenado, insaturado e com carga positiva, o íon *flavílium*. Em relação a sua estrutura são glicosídeos de polihidroxi ou polimetoxi dos sais de flavílium (2-fenil-benzopirilo). São diferenciadas pelo número de grupos hidroxí e o grau de metilação presentes no anel lateral, o número e a natureza dos açúcares ligados à molécula, e o número e natureza das cadeias alifáticas ou aromáticas esterificadas com os açúcares. Nas uvas as antocianinas se distinguem em seis moléculas fundamentais de acordo com a estrutura ligadas no anel lateral. Estas moléculas são muito mais estáveis quando ligadas a um glicosídeo (antocianina) do que na forma de aglicona (antocianidina) (RIBÉRAU-GAYON *et al.*, 2006).

Nas uvas, as antocianinas começam a se acumular no tecido da casca a partir do estágio fenológico de troca de cor, denominado de *véraison* e atingem um máximo de concentração durante os estádios finais do amadurecimento (KELLER, 2002). As antocianinas são oriundas da biossíntese dos flavonoides, tem como precursor a fenilalanina. O acúmulo e a proporção de antocianinas individuais na casca da uva podem ser influenciados por vários nutrientes minerais. Alguns nutrientes minerais como nitrogênio, fósforo, zinco e ferro foram estudados em relação aos regulamentos moleculares da biossíntese de antocianinas (SONG *et al.*, 2015; SHI *et al.*, 2017). Outros fatores como as condições climáticas, luz, temperatura, tipo de solo e as variadas práticas agrícolas aplicadas também interferem na biossíntese das antocianinas (ROGGERO; COEN; RAGONNET, 1986; SOUBEYRAND *et al.*, 2014).

As principais antocianinas monoglicosídicas presentes em uvas são a cianidina, peonidina, delphinidina, petunidina e malvidina (Figura 4) (MUÑOZ *et al.*, 2004; KALLITHARAKA *et al.*, 2005; POMAR *et al.*, 2005). Todas as variedades de uvas têm as mesmas estruturas básicas de antocianina, mas existem algumas pequenas variações na composição. A concentração de antocianinas nas uvas pode diferir daquela presente no respectivo vinho, o que pode ser atribuído, principalmente, aos fatores enológicos, como o processo de maceração e extração dos pigmentos (RIBÉREAUGAYON *et al.*, 2006; ABE *et al.*, 2007).

O teor de antocianinas no vinho pode variar de acordo com a aplicação de tratamentos pré e pós-fermentativos, como também com o tempo de envelhecimento do vinho. No vinho, ocorre a polimerização das antocianinas, como resultado da oxidação

durante o envelhecimento do vinho. A cor do vinho fica mais intensa e muda de tom, ficando mais escura depois de alguns meses no barril. Os vinhos jovens são tipicamente vermelhos brilhantes com tons púrpura, enquanto os vinhos envelhecidos tendem a ter uma cor próxima ao vermelho-tijolo devido às diferentes características das antocianinas livres e dos pigmentos poliméricos. As reações de polimerização alteram a cor e reduzem a adstringência e o amargor, resultando em vinhos mais palatáveis (GUERRERO *et al.*, 2009; GALLEGO *et al.*, 2013; MARQUEZ *et al.*, 2014).

As antocianinas estão entre os compostos fenólicos mais estudados nas uvas e vinhos, por sua destacada atividade antioxidante e por suas propriedades anti-inflamatórias e anticancerígenas (NEGRO *et al.*, 2003; AMICO *et al.*, 2004; DECENDIT *et al.*, 2013; LAGE *et al.*, 2020).

5.4.1.3 Flavanóis

Os flavanóis estão presentes na uva e no vinho como monômeros (catequina e epicatequina) e polímeros, denominados de proantocianidinas ou taninos condensados. Em uvas *V. vinifera*, são geralmente encontradas quatro unidades principais de proantocianidinas: (+)- catequina, (-)- epicatequina, (-)- epigalocatequina e (-)-epicatequina galato. Eles são sintetizados em cascas e sementes nos estágios iniciais de desenvolvimento após o florescimento, e as concentrações de monômeros e polímero permanecem estáveis após o estágio fenológico de troca de cor (DOWNEY *et al.*, 2003; TERRIER *et al.*, 2009).

Nas uvas a (+)-catequina é geralmente o flavanol em maior concentração tanto na casca quando na semente, enquanto que a (-)-epicatequina aparece em menor quantidade, embora podem existir níveis semelhantes desses monômeros em algumas variedades. Normalmente, maiores concentrações destes compostos são encontradas no início do desenvolvimento das bagas, diminuindo lentamente até a maturação onde permanecem constantes até a colheita (GONZÁLEZ-MANZANO *et al.*, 2004).

Os monômeros e oligômeros de flavanóis contribuem para o amargor do vinho, e seus polímeros são os principais responsáveis pela adstringência do vinho tinto. No vinho as proantocianidinas apresentam propriedades químicas diversas, como quelantes de metais, capacidade de complexação com macromoléculas que reflete na clarificação e estabilização do vinho. Apresentam também, propriedades farmacológicas importantes

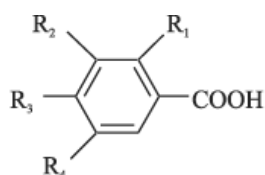
como atividade antioxidante, antiinflamatória e anticarcinogênica (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

5.4.2 Ácidos fenólicos e estilbenos

Os principais compostos que não pertencem a classe dos flavonoides nas uvas e vinhos são os ácidos benzoicos, ácidos cinâmicos e os estilbenos, cujas estruturas estão apresentadas na Figura 5.

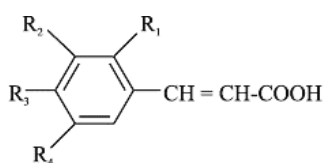
Figura 5 - Estrutura geral de ácidos fenólicos e estilbenos presentes na uva e no vinho.
Ácidos fenólicos

- Derivados do ácido benzoico



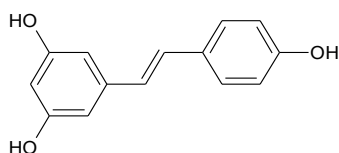
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Ácido gálico	H	OH	OH	OH
Ácido <i>p</i> -hidroxibenzoico	H	H	OH	H
Ácido protocateico	H	OH	OH	H
Ácido vanílico	H	OCH ₃	OH	H
Ácido siríngico	H	OCH ₃	OH	OCH ₃

- Derivados do ácido cinâmico



	R ₁	R ₂	R ₃
Ácido <i>p</i> -cumárico	H	H	H
Ácido cafeico	OH	H	H
Ácido ferúlico	OCH ₃	H	H
Ácido caftárico	OH	H	C ₄ H ₅ O ₅

Estilbenos



trans-resveratrol

Fonte: Ribéreau-Gayon *et al.* (2006).

Os ácidos fenólicos podem ser divididos em dois grupos: derivados do ácido hidroxibenzoico e derivados do ácido hidroxicinâmico. Os derivados do ácido benzoico presentes na uva e no vinho incluem os ácidos gálico, protocateico, vanílico, salicílico e siríngico, que possuem estrutura comum C6-C1. O ácido gálico é o principal ácido benzoico da uva e do vinho. Os derivados do ácido hidroxicinâmico são compostos aromáticos com três carbonos que formam uma cadeia lateral (C6-C3), como os ácidos cafeico, *p*-cumárico, caftárico e ferúlico (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

Nas uvas e vinhos, encontram-se, principalmente, os ácidos hidroxicinâmicos que se encontram nos vacúolos das células das cascas e polpas, sob a forma de ésteres tartárico, denominados também de hidroxicinamatos (RIBÉREAU-GAYON, 1965). Entre os derivados do ácido benzóico, os mais importantes são os ácidos vanílico, siríngico e salicílico, que aparecem ligados às paredes celulares e, principalmente, o ácido gálico, que se encontra sob a forma de éster dos flavanóis (CABRITA; RICARDODA-SILVA; LAUREANO, 2003). A principal função destes compostos é a participação nas reações de oxidação que conduzem ao escurecimento de mostos e vinhos brancos e nas reações de copigmentação com antocianinas nos vinhos tintos (JACKSON, 2008).

Os estilbenos são caracterizados pela estrutura básica com união de dois anéis por uma dupla ligação, formando o 3-5-4'-trihidroxiestilbeno, a dupla ligação é responsável pelas duas formas isômeras *cis* e *trans*-resveratrol presentes em várias espécies de plantas. Nas uvas além das formas isoméricas podem ser encontrados na forma glicosilada. Dentre estes, o *trans*-resveratrol é o estilbeno naturalmente mais abundante em uvas tintas principalmente nas cascas e sementes, enquanto que o isômero *cis* é formado durante o processo de vinificação, ou também pela ação da irradiação ultravioleta visível (GAMBINI *et al.*, 2013). O *trans*-resveratrol é sintetizado nas uvas em resposta às infecções microbianas, estresse ou por diversos fatores abióticos, como a presença de íons metálicos, ou exposição à irradiação UV. Além disto, a concentração de resveratrol pode variar de acordo com a variedade da uva, fatores climáticos, região geográfica, condições de estresse da planta e das práticas enológicas empregadas (FERNÁNDEZ-MAR *et al.*, 2012). O resveratrol é um composto extensivamente estudado em uvas e vinhos, devido suas propriedades bioativas, como as atividades antioxidante, anti-inflamatória e anticarcinogênica e inibição da agregação plaquetária. Além disso pesquisadores demonstraram que o resveratrol exerce um efeito protetor nas células endoteliais contra o estresse oxidativo e a inflamação, intimamente associados a doenças cardiovasculares,

o que enfatiza o importante efeito cardioprotetor desse composto (BERTAGNOLLI *et al.*, 2007; DAGLIA, 2011; TOALDO *et al.*, 2016).

5.5 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR

Os minerais presentes nas uvas estão localizados principalmente nas cascas e sementes e sua concentração deriva principalmente da absorção dos elementos do solo através do sistema radicular da videira. Assim, a composição e a concentração de minerais na uva refletem as características de absorção e transpiração da videira, sendo influenciadas pela espécie e variedade de uva, região de cultivo e solo, manejo do vinhedo e condições climáticas (JACKSON, 2008).

Diversos fatores que podem interferir no acúmulo de minerais nas uvas que podem estar relacionados e a absorção de cátions, como a translocação da raiz até a parte aérea, re-translocação dos cátions da parte aérea para a raiz, a reserva de nutrientes minerais, o número de bagas por cacho e as taxas de crescimento das bagas em relação ao vigor da videira (ETCHEBARNE *et al.*, 2009).

Os principais macroelementos presentes em vinhos são sódio, potássio, magnésio e cálcio encontrados em concentrações de 1,0 mg/L até 10,0 g/L. Enquanto que os microelementos mais abundantes são alumínio, manganês, ferro, cobre, zinco e rubídio, em concentrações entre 0,1 e 10,0 mg/L (CATARINO; CURVELOGARCIA; DE SOUSA, 2008).

O teor de minerais dos vinhos possibilita caracterizá-los por sua origem geográfica, uma vez que esses elementos derivam da composição do solo onde a videira é cultivada. A estabilidade dos vinhos pode ser influenciada pela presença de alguns minerais, como por exemplo, potássio, cálcio, ferro e cobre, aumentando a turbidez dos vinhos (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006; JACKSON, 2008).

Nos últimos anos diversos estudos têm investigado as modificações da concentração de minerais de mostos, sucos e vinhos frente à diferentes aplicações tecnológicas no processamento da uva e vinho (CASTIÑEIRA *et al.*, 2004; TOALDO *et al.*, 2013; PANCERI *et al.*, 2015). Entretanto há poucos estudos sobre a composição mineral de vinhos elaborados a partir de uvas que foram submetidas a aplicação de micronutrientes durante as diferentes fases do ciclo fenológico. O fornecimento desses elementos interferem no desenvolvimento das uvas. Um suprimento mineral equilibrado

é fundamental para evitar a deficiência mineral dos vinhedos, sendo então necessário para manter o equilíbrio da planta (ETCHEBARNE *et al.*, 2009).

No MERCOSUL, as regras do Regulamento Vitícola estabelecem limites máximos para minerais em vinhos, como cobre (1,0 mg/L), cálcio (300,0 mg/L óxido de cálcio), zinco (5,0 mg/L), chumbo (0,3 mg/L), cádmio (0,01 mg/L), arsênico (0,2 mg/L) e boro (80,0 mg/L ácido bórico) (MERCOSUL, 1996).

6 HISTOQUÍMICA VEGETAL

A histoquímica vegetal está correlacionada com a histologia, um aspecto químico da determinação de substâncias presentes nos tecidos vegetais possibilitando visualizar a localização das substâncias na estrutura dos tecidos (COSTA; PROENÇA DA CUNHA, 2000).

A análise histoquímica de estruturas vegetais ocorre em duas etapas: aplicação de pré-tratamentos nas amostras e a visualização das substâncias que se pretende detectar. Existem poucas matérias vegetais que apresentam espessura adequada para serem observadas diretamente ao microscópio óptico. Em geral, o material de estudo precisa ser fixado, isto é, submetido a todo um conjunto de tratamentos com substâncias fixadoras, como por exemplo o paraformaldeído e o glutaraldeído, que interrompem o metabolismo celular, estabilizando as estruturas e os componentes bioquímicos intra e extracelulares, mantendo assim a estrutura normal do tecido. Além disso, a etapa de pré-tratamento tem como finalidade conferir maior resistência ao tecido que será visualizado no microscópio (FIGUEIREDO *et al.*, 2007).

Para a visualização dos componentes do tecido vegetal faz-se necessário que a substância de interesse apresente cor, ou seja, forme um cromóforo, a fim de ser identificado pela coloração, absorção dos raios UV ou por emissão de fluorescência. A formação do cromóforo pode resultar de uma reação direta ou indireta, onde o reagente, por exemplo, azul de astra, formará com a substância em estudo um produto que exhibe cor. Portanto, os cromóforos são responsáveis por conferir cor às estruturas celulares permitindo elucidar a sua estrutura assim como sua natureza química (GORDON; McCANDLESS, 1973; KRAUS *et al.*, 1997).

A histoquímica vegetal é utilizada principalmente como método de análise qualitativa, no entanto, outra alternativa de sua aplicação é na análise quantitativa de componentes celulares, incluindo proteínas, carboidratos, lipídios, alcaloides, fenólicos,

amidos, entre outros (GERSBACH *et al.*, 2001). A caracterização e quantificação de substâncias pode ser realizada utilizando softwares de imagens, onde através de operações matemáticas é possível obter as informações quantitativas em valores de pixels de imagem (GONZALEZ; WOODS, 2007). Apesar da análise de imagens ser pouco difundida para quantificação de compostos químicos, há estudos e aplicações na análise de complexos de amido (MATHEWS, 2004), detecção de fraudes em café (CUNHA, 2000), classificação de bebidas (GODINHO, 2008) e análise de metabólitos secundários no tecido celular de maçãs (VIDOT *et al.*, 2019).

Esses métodos combinam técnicas de microscopia e fotomicroscopia que permitem a visualização da presença e a localização das substâncias químicas ou grupos de compostos do metabolismo nas plantas. Diferentes estudos utilizaram análises histoquímicas para visualizar e localizar os compostos fenólicos no tecido celular das uvas e correlacionaram os resultados obtidos com os resultados de polifenóis obtidos por métodos analíticos de quantificação (ARMANI JOUTEI *et al.*, 1994; CHEVALIER *et al.*, 2003; CADOT *et al.*, 2006). Cadot *et al.* (2011) através de análises histológicas da parede celular das uvas da variedade Cabernet Franc (*Vitis vinifera*) demonstraram as mudanças da tipologia das células bem como alterações da localização no tecido celular durante a etapa de amadurecimento. Neste estudo, foi possível observar também células com e sem compostos fenólicos nos diferentes períodos da maturação da uva. Os mesmos autores observaram com a análise histológica o aumento de células entre o estágio fenológico de troca de cor e amadurecimento das uvas cultivadas em diferentes locais e condições climáticas, possibilitando o entendimento dos principais fatores que interferem na síntese de compostos fitoquímicos no tecido celular das uvas.

A baga da uva é constituída de três tipo de tecido: polpa, casca e sementes. A composição desses tecidos apresenta considerada diversidade e contribui de forma diferente para a composição das uvas, vinhos e sucos (JACKSON, 2008; REBELLO *et al.*, 2013; LECCE *et al.*, 2014). As paredes celulares das bagas de uva, especialmente as células epidérmicas da casca, interferem na difusão de componentes importantes da uva como as substancias voláteis e os polifenóis durante a etapa de vinificação, que influenciam na qualidade dos vinhos. Além disso, a parede celular é responsável pelas propriedades estruturais da baga de uva, o que determina a resistência mecânica, a textura e a facilidade de processamento das uvas para obtenção de diferentes produtos (SELVENDRAN, 1984; ILKER, 1990; KUNZEK *et al.*, 2002; WALDRON *et al.*, 2003).

Cabe ressaltar que a técnica de histoquímica também contribui para explicar mecanismos do desenvolvimento das plantas e as características morfológicas e estruturais, complementando dados de análises quantitativas e aprimorando as informações sobre a composição química de tecidos vegetais (CADOT *et al.*, 2006; FIGUEIREDO *et al.*, 2007).

REFERÊNCIAS

ABE, L. T.; MOTA, R. V.; LAJOLO F.M.; GENOVESE, M. I. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n.2, 2007.

ALBUQUERQUÉ, S. De.COSTA, T., "Nutrição - na cultura da videira", p. 1–17, [S.d.], 2002

AMICO, V., NAPOLI, E. M., RENDA, A., RUBERTO, G., SPATAFORA, C., & TRINGALI, C. Constituents of grape pomace from the Sicilian cultivar Nerello Mascalese'. **Food chemistry**, v. 88, n. 4, p. 599-607, 2004.

ANGELO, P.M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos: Uma breve revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v.66, n.1, p.232-240, 2007.

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

AMRANI JOUTEI, K., GLORIES, Y., & MERCIER, M. Localisation des tanins dans la pellicule de baie de raisin. **Vitis**, v. 138, p. 133–138, 1994.

ARON, P. M.; KENNEDY, J. A. Flavan-3-ols: Nature, occurrence and biological activity. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 52, p. 79-104, 2008.

BALDI, E., COLUCCI, E., GIOACCHINI, P., *et al.* "Scientia Horticulturae Effect of post-bloom foliar nitrogen application on vines under two level of soil fertilization in increasing bud fertility of ‘ Trebbiano Romagnolo ’ (*Vitis vinifera* L.) vine", **Scientia Horticulturae**, v. 218, p. 117–124, 2017.

BARRANCO, W.T.; KIM, D.H.; STELLA Jr. S.L.; ECKHERT, C.D. Boric acid inhibits stored Ca²⁺ release in DU-145 prostate cancer cells. **Cell biology and toxicology**, v. 25, n. 4, p. 309-320, 2009.

BERTAGNOLLI, S. M. M., ROSSATO, S. B., SILVA, V. L. *et al.* Influência da maceração carbônica e da irradiação ultravioleta nos níveis de *trans*-resveratrol em vinhos de uva Cabernet Sauvignon. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.43, n.1, p. 71–77, 2007.

BISSON, L. In search of optimal grape maturity. **Practical Winery and Vineyard**, v. 23, p. 32-34, 2001.

BLEVINS, D. G.; LUKASZEWSKI, K. M. Boron in plant structure and function. **Annual review of plant biology**, v. 49, n. 1, p. 481-500, 1998.

BOLANOS, L.; LUKASZEWSKI, K.; BONILLA, I.; BLEVINS, D.; Why boron? **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 42, n. 11, p. 907-912, 2004.

BOLDINGH, H. L., ALCARAZ, M. L., THORP, T. G., *et al.* "Carbohydrate and boron content of styles of "Hass" avocado (*Persea americana* Mill.) flowers at anthesis can affect final fruit set", **Scientia Horticulturae**, v. 198, p. 125–131, 2016.

BOURSIQUOT, J. M., LACOMBE, T., LAUCOU, V., JULLIARD, S., PERRIN, F. X., LANIER, N., THIS, P. Parentage of Merlot and related winegrape cultivars of southwestern France: discovery of the missing link. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 15, n. 2, p. 144-155, 2009.

BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. **Nutrition reviews**, v. 56, n. 11, p. 317-333, 1998. 37

BRIGHENTI, A.F.; BRIGHENTI, E.; BONIN, V.; RUFATO, L. Caracterização fenológica e exigência térmica de diferentes variedades de uvas viníferas em São Joaquim, Santa Catarina- Brasil. **Ciência Rural**, v. 43, n. 7, p. 1162-1167, 2013.

BROWN, P. H., BELLALLOU, N., WIMMER, M. A., BASSIL, E. S., RUIZ, J., HU, H., RÖMHELD, V. Boron in plant biology. **Plant biology**, v. 4, n. 2, p. 205-223, 2002.

BROWNSON, D.M.; AZIOS, N. G.; FUQUA, B. K.; DHARMAWARDHANE, S. F.; MABRY, T. J. Flavonoid effects relevant to cancer. **The Journal of nutrition**, v. 132, n. 11, p. 3482S-3489S, 2002.

BURIN, V.M.; FERREIRA-LIMA, N. E.; PANCERI, C. P.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Bioactive compounds and antioxidant activity of *Vitis vinifera* and *Vitis labrusca* grapes: Evaluation of different extraction methods. **Microchemical Journal**, v.114, p.155– 163, 2014.

BURIN, V. M.; FALCÃO, L. D.; CHAVES, E. S.; GRIS, E. F.; PRETI, L. F.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Phenolic composition, colour, antioxidant activity and mineral profile of Cabernet Sauvignon wines. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, n. 7, p. 1505-1512, 2010.

CABRITA, M. J.; RICARDO-DA-SILVA, J. E.; LAUREANO, O. Os Compostos Polifenólicos das Uvas e Vinhos. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE VITIVINICULTURA, 1, Ensenada, México. **Anais Eletrônicos...** Lisboa: ISA, UTL, 2003.

CADOT Y, MIÑANA-CASTELL, M. T., CHEVALIER M., Flavan-3-ol compositional changes in grape berries (*Vitis vinifera* L. cv Cabernet Franc) before veraison, using two

- complementary analytical approaches, HPLC reversed phase and histochemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 563, p. 65–75, 2006.
- CADOT, Y., CHEVALIER, M., BARBEAU, G. "Evolution of the localisation and composition of phenolics in grape skin between veraison and maturity in relation to water availability and some climatic conditions", **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 91, n. 11, p. 1963–1976, 2011.
- CAMARGO, U. A.; TONIETTO, J.; HOFFMANN, A. Progressos na viticultura brasileira. **Embrapa Uva e Vinho-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2011.
- CAPPELLINI, R.A., CEPONIS, M.J., LIGHTNER, G.W. Disorders in table grape shipments to the New York market, 1972–1984. **Plant Disease**, v. 70, p. 1075-1079, 1986.
- CASTIÑEIRA, M. M. G.; BRANDT, R.; JAKUBOWSKI, N.; ANDERSSON, J. T. Changes of the metal composition in German white wines through the winemaking process. A study of 63 elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 10, p. 2953-2961, 2004.
- CATARINO, S.; CURVELO-GARCIA; A. S.; DE SOUSA, R.B. Revision: Contaminant elements in wines. **Science and Viticulture Technique**, v. 23, n.1, p.3-19, 2008.
- CERPA-CALDERON, F.K., KENNEDY, J.A. Berry integrity and extraction of skin and seed proanthocyanidins during red wine fermentation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 9006–9014, 2008.
- CHRISTENSEN, P.; BEEDE, R., PEACOCK, W. Fall foliar sprays prevent boron deficiency symptoms in grapes. **California agriculture**, v. 60, n. 2, p. 100-103, 2006.
- COSTA, A. F.; PROENÇA DA CUNHA, A. Farmacognosia. Calouste Gulbenkian. Lisboa. 3º ed. v. 3, 2000.
- CUNHA, S. A. R.; SANO, E. E.; ASSAD, E. D. *et al.*, Detecção de fraudes em café torrado e moído por análise de imagem. In: **Anais do Congresso e Mostra de Agroinformática**, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2000.
- DAGLIA, M. Polyphenols as antimicrobial agents. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 23, p. 1-8, 2011.
- DAVARPANA, S.A.; TEHRANIFAR, G.; DAVARYNEJAD, J.; ABADIA, R.; KHORASANI. Effects of foliar applications of zinc and boron nano-fertilizers on pomegranate (*Punica granatum* cv. Ardestani) fruit yield and quality. **Scientia Horticulturae**, v. 210, p. 57-64, 2016.
- DEMIRAY, H.; DEREBOYLU, A. E. The effects of excess boron with niacin on *Daucus carota* L.(carrot) root callus. **Acta Biologica Hungarica**, v. 57, n. 1, p. 105-114, 2006.

- DEVIRIAN, T.A.; VOLPE, S.L. The physiological effects of dietary boron, **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.43 n. 2, p. 219-231, 2003.38
- DI, G., ARRANZ, S., JÁUREGUI, O., *et al.* "Phenolic profiling of the skin , pulp and seeds of Albariño grapes using hybrid quadrupole time-of-flight and triple-quadrupole mass spectrometry", **Food Chemistry**, v. 145, p. 874–882, 2014.
- DONG, T.; R.X. XIA, Z.Y. XIAO, P. WANG and W.H. SONG. Effect of pre-harvest application of calcium and boron on dietary fibre, hydrolases and ultrastructure in ‘Cara Cara’ navel orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck) fruit. **Scientia Horticulturae**, v. 121, n. 3, p. 272-277, 2009.
- DONG, X., WROLSTAD, R.E., SUGAR, D. Extending shelf life of fresh-cut pears. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 1, p. 181-186, 2000.
- DOWNEY, M.O.; HARVEY, J.S.; ROBINSON, S.P. Analysis of tannins in seeds and skins of Shiraz grapes throughout berry development. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 9, n. 1, p. 15-27, 2003.
- DRY, I. B.; FEECHAN, A.; ANDERSON, C.; JERMAKOW, A. M.; BOUQUET, A.; ADAM- BLONDON, A. F.; THOMAS, M. R. Molecular strategies to enhance the genetic resistance of grapevines to powdery mildew. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 16, p. 94-105, 2010.
- DUGGER, W.M. Boron in plant metabolism. **Encyclopedia of plant physiology**. New series, 1985.
- ETCHEBARNE, F.; OJEDA, H.; DELOIRE, A. Grape berry mineral composition in relation to vine water status and leaf area/fruit ratio. In: **Grapevine Molecular Physiology & Biotechnology**. Springer, Dordrecht, p. 53-72. 2009.
- FALCÃO, L. D., BURIN, V. M., CHAVES, E. S., VIEIRA, H. J., BRIGHENTI, E., ROSIER, J. P., BORDIGNON-LUIZ, M. T. Vineyard altitude and mesoclimate influences on the phenology and maturation of Cabernet-Sauvignon grapes from Santa Catarina State. **OENO One**, v. 44, n. 3, p. 135-150, 2010.
- FERNÁNDEZ-MAR, M.I.; MATEOS, R.; GARCÍA-PARRILLA, M.C.; PUERTAS, B.; CANTOS-VILLAR, E. Bioactive compounds in wine: Resveratrol, hydroxytyrosol and melatonin: A review. **Food Chemistry**, v.130, n. 4, p.797-813, 2012.
- FERNÁNDEZ, V., SOTIROPOULOS, T., BROWN, P. Foliar Fertilization: Scientific Principles and Field Practices, first ed. **IFA**, Paris, France, 2013.
- FIGUEIREDO, A. C. D. S., BARROSO, J. M. G., PEDRO, L. M. G., *et al.* **Histoquímica e citoquímica em plantas: princípios e protocolos**. [S.l: s.n.], 2007.
- FLANZY, C. Enología: fundamentos científicos y tecnológicos. Lopez Gomez, Antonio, 2000.
- FRÁGUAS, J.C; SÔNEGO, O.R.; GRIGOLETTI JÚNIOR, A. O dessecamento do

cacho de uva. Bento Gonçalves: **EMBRAPA-CNPUV**, 1996.

FREGONI, M. Nutrizione e fertilizzazione della vite. Bologna: Edagricole, 1980. 418p. 39

GABLER, F M., SMILANICK, J.L. Postharvest control of table grape gray mold on detached berries with carbonate and bicarbonate salts and disinfectants. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 52, n. 1, p. 12-20, 2001.

GAMBINI, J.; LÓPEZ-GRUESO, R.; OLASO-GONZÁLEZ, G.; INGLÉS, M.; ABDELAZID, K.; ALAMINE, M. E.; BONET-COSTA, V.; BORRÁS, C.; VINÃ, J. Resveratrol: distribución, propiedades y perspectivas. **Revista española de geriatría y gerontología**, v. 48, n. 2, p. 79-88, 2013.

GARRIDO, J.; BORGES, F. Wine and grape polyphenols - A chemical perspective, **Food research international**, v. 54, n. 2, p. 1844-1858, 2011.

GERSBACH, P. V., WYLLIE, S. G., SARAFIS, V. "A new histochemical method for localization of the site of monoterpene phenol accumulation in plant secretory structures", **Annals of Botany**, v. 88, n. 4, p. 521–525, 2001. DOI: 10.1006/anbo.2001.1480.

GIOVANNINI, E. Produção de uvas para vinho, suco e mesa. 2. ed. Porto Alegre: **Renascença**, 2005. 368 p., 2005.

GIUSTI M.M.; WROLSTAD R.E. Characterization and measurement of anthocyanins by UV- visible spectroscopy. **Current protocols in food analytical chemistry**, 2001.

GODINHO, M. S.; PEREIRA, R. O.; RIBEIRO, K. O.; SCHIMIDT, F.; OLIVEIRA, A. E.; OLIVEIRA, S. B.; Classificação de refrigerantes através de análise de imagens e análise de componentes principais (PCA). **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1485-1489, 2008.

GOLDBACH, H.E.; WIMMER, M.A. Boron in plants and animals: is there a role beyond cell-wall structure? **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 170, n. 1, p. 39-48, 2007.

GOMES, T. M., MAZON, L. F., PANCERI, C. P., *et al.* "Changes in vineyard productive attributes and phytochemical composition of sauvignon blanc grape and wine induced by the application of silicon and calcium", **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 2020.

GÓMEZ-GALLEGO, M.A., GÓMEZ GARCÍA-CARPINTERO, E., SÁNCHEZ-PALOMO, E., *et al.* Oenological potential, phenolic composition, chromatic characteristics and antioxidant activity of red single-variety wines from Castilla-La Mancha. **Food Research International**, v. 48, p. 7–15, 2012.

GONZALEZ, R. C.; WOODS, E. E. Digital Image Processing, **Pearson** 3rd Edition, 2007.

- GONZÁLEZ-MANZANO, S.; SANTOS-BUELGA, C.; DUEÑAS, M.; RIVASGONZALO, J.C.; ESCRIBANO-BAILÓN, T. Colour implications of self-association processes of wine anthocyanins. **European Food Research and Technology**, v. 226, n. 3, p. 483-490, 2004.
- GORDON, E.M., MCCANDLESS, E.L. Ultrastructure and histochemistry of *Chondrus crispus* Stackhouse. In : M.J. Harvey & J. Mclachlan (eds.). *Chondrus crispus* . **Scotian Institute of Science**, Halifax, p. 111-133, 1973
- GUERRERO-YRUELA, I. Copper in plants: acquisition, transport and interactions . **Functional Plant Biology** v.36, p. 409 – 430, 2009.
- GRIS, E.F. Perfil fenólico e atividades antioxidante e hipolipemiante de vinhos de variedades *Vitis vinifera* cultivadas em São Joaquim-SC-Brasil. 2010.
- GRIS, E. F.; MATTIVI, F.; FERREIRA, E.A.; VRHOVSEK, E.; PEDROSA, R.C., BORDIGNON-LUIZ, M.T. Proanthocyanidin profile and antioxidant capacity of Brazilian *Vitis vinifera* red wines. **Food chemistry**, v. 126, n. 1, p. 213-220, 2013.
- HARBORNE, J.B. Plant phenolics, in: E.A. Bell, B.V. Charlwood (Eds.), **Encyclopedia of Plant Physiology**, New Series, Secondary Plant Products, Springer-Verlag, Berlin, Germany, v. 8, p. 329-402, 1980.
- HASELGROVE, L.; BOTTING, D.; VAN HEESWIJCK, R. Canopy climate and berry composition: the effect of bunch exposure on the phenolic composition of *Vitis Vinifera* L. cv. Shiraz grape berries. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 6, p. 141-149, 2000.
- HIRSCH, A.M.; TORREY, J.G. Ultrastructural changes in sunflower root cells in relation to boron deficiency and added auxin. **Canadian Journal of Botany**, v. 58, n. 8, p. 856-866, 1980.
- HOLLMAN PC, KATAN MB. Dietary flavonoids: intake, health effects and bioavailability. **Food and chemical toxicology**, v. 37, n. 9-10, p. 937-942, 1999.
- HUNT, C.D. Dietary boron: evidence for essentiality and homeostatic control in humans and animals. **In: Advances in Plant and Animal Boron Nutrition**. Springer, Dordrecht, p. 251-267, 2007.
- HUNT, C.D. Dietary boron: an overview of the evidence for its role in immune function, **The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine: The Official Publication of the International Society for Trace Element Research in Humans**, v.16, n. 4, p. 291-306, 2003.
- JACKSON, R. S. Wine Science – Principles and Applications. **Academic press**, 2008.
- JACKSON, R.S. Wine Science: Principle and Application, California: **Academic Press**, 2ed., 2000.
- JACKSON, D. I., and LOMBARD, P. B. Environmental and management practices

affecting grape composition and wine quality: a review. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 44, n. 4, p. 409-430, 1994.

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

JONES, D.L., NGUYEN, C., FINLAY, R.D. Carbon flow in the rhizosphere: carbon trading at the soil–root interface. **Plant Soil** v. 321, p. 5–33, 2009.

JONES, G., DUFF, A., HALL, A. A., and MYERS, J. W. Spatial analysis of climate in winegrape growing regions in the Western United States. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 61, n. 3, p. 313-326, 2010.

KALLITHARAKA, S. MOHDALY, A. A. A., MAKRIS, D. P., & KEFALAS, P. Determination of major anthocyanin pigments in Hellenic native grape varieties (*Vitis vinifera* sp.): association with antiradical activity. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, n. 5, p. 375-386, 2005.

KARIOTI, A., CHATZOPOULOU, A., BILIA, A.R. Novel secoiridoid glucosides in *Olea europaea* leaves suffering from boron deficiency. **Bioscience Biotechnology and Biochemistry**, v.70, n.8, p. 1898–1903, 2006.

KELLER, M.; TORRES-MARTINEZ, N. Does UV radiation affect winegrape composition?. In: XXVI International Horticultural Congress: Viticulture-Living with Limitations v. 640, p. 313-319, 2002.

KELLER, M. Deficit irrigation and vine mineral nutrition. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 56, n. 3, p. 267-283, 2005.

KENNEDY, J. A. MATTHEWS, M.A.; WATERHOUSE, A.L. Effect of Maturity and Vinea Water Status on Grape Skin and Wine Flavonoids. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 53, n. 4, p. 268-274, 2002.

KHAN, N., MALIK, A.B., MAKBDOM, M.I., HAG, A. Investigations on the efficiency of exogenous synthetic growth regulators on fruit drop in mango (*Mangifera indica* L.). **Egyptian Journal Horticulture**, v. 20, p. 1-14, 1993.

KRAUS, J.E & ARDUIN.M. **Manual Básico em métodos em morfologia vegetal**, Rio de janeiro, Ed. EDUR, 1997.

KUHN, G.B.; LOVATEL, J.L.; PREZOTO, O. P. *et al.* O cultivo da videira: informações básicas. 2.4. Bento Gonçalves: EMBRAPA-CNPUV, Circular Técnica, p.60, 1996.

KOIRALA N., THUAN N.H., GHIMIRE GP, THANG D.V., SOHNG J.K. Methylation of flavonoids: Chemical structures, bioactivities, progress and perspectives for biotechnological production. **Enzyme and microbial technology**, v. 86, p. 103-116, 2016.

- KOT, F.S. Boron sources, speciation and its potential impact on health. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 8, n. 1, p. 3-28, 2009.
- LE MOIGNE, M.; MAURY, C.; BERTRAND, D.; JOURJON, F. Sensory and instrumental characterisation of Cabernet Franc grapes according to ripening stages and growing location. *Food Quality and Preference*, v. 19, n. 2, p. 220-231, 2008.
- LUCERI, C.; CADERNI, G.; SANNA, A.; DOLARA, P. Red wine and black tea polyphenols modulate the expression of cyclooxygenase-2, inducible nitric oxide synthase and glutathione-related enzymes in azoxymethane-induced F344 rat colon tumors. *The Journal of nutrition*, v. 132, n. 6, p. 1376-1379, 2002.
- MA, J., ZHANG, M., LIU, Z., *et al.* "Effects of foliar application of the mixture of copper and chelated iron on the yield, quality, photosynthesis, and microelement concentration of table grape (*Vitis vinifera* L.)", *Scientia Horticulturae*, v. 254, n. April, p. 106–115, 2019.
- MANACH, C.; WILLIAMSON, G.; MORAND, C.; SCALBERT, A.; RÉMÉSY, C. Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. *The American Journal of Clinical Nutrition*, v. 81, n. 1, p. 2305-2425, 2005.
- MARQUEZ, A., SERRATOSA, M. P., MERIDA, J. "Influence of bottle storage time on colour, phenolic composition and sensory properties of sweet red wines", *Food Chemistry*, v. 146, p. 507–514, 2014.
- MARSCHNER, H. Mineral nutrition of higher plants. 2. ed. New York: **Academic Press**, p. 889, 1995.
- MARTIN-CABREJAS, M., WALDRON, K. W., SELVENDRAN, R. R. Cell wall changes in Spanish pear during ripening. *Journal of Plant Physiology*, v. 144, p. 541–548, 1990.
- MARTINS, V., BILLET, K., GARCIA, A., *et al.* "Exogenous calcium deflects grape berry metabolism towards the production of more stilbenoids and less anthocyanins", *Food Chemistry*, v. 313, n.19, p. 123-126, 2020.
- MATHEWS, K. R.; LANDMARK, J. D.; STICKLE, D. F. J.; Quantitative assay for starch by colorimetry using a desktop scanner. *Journal of Chemical Education*, v. 81, p.702–704, 2004.
- MAY, P. Flowering and Fruitset in Grapevines. **Lythrum Press**. 2004.
- MELO, G. W. Correção de deficiência de boro em videira. **Embrapa Uva e Vinho**. Circular Técnica (INFOTECA-E), 2003.
- MERCOSUL. Resolução 45/1996 do GMC. Regulamento Vitivinícola do Mercosul. In: Ibravin. Legislação vitivinícola. Bento Gonçalves: Ibravin, 2002.
- MIWA, K.; TAKANO, J.; OMORI, H.; SEKI, M.; SHINOZAKI, K.; FUJIWARA, T. Plants tolerant of high boron levels, *Science*, v. 318, n. 5855, p. 1417-1417, 2007.

MORENO-ARRIBAS, M. V.; POLO, M. C. Wine Chemistry and Biochemistry. **Springer Science**, New York, USA, 2009.

MOTA, R.V.; SOUZA, C.R.; FAVERO, A.C.; SILVA, C.P.C.; CARMO, E.L.; FONSECA, A.R.; REGINA, M.A. Produtividade e composição físico-química de bagas de cultivares de uva em distintos porta-enxertos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, n. 6, p. 576-582, 2010.

MOTA, R. V.; REGINA, M. A.; AMORIM, D. A.; FÁVERO, A. C. Fatores que afetam a maturação e a qualidade da uva para vinificação. **Informe Agropecuário, Belo Horizonte**, v. 27, n. 234, p. 56-64, 2006.

MULLINS, M., BOUQUET, A. and WILLIAMS, L. Biology of the Grapevine. **Cambridge University Press**, Cambridge, 1992.

MUÑOZ-ESPADA, A. C. et al. Anthocyanin quantification and radical scavenging capacity of Concord, Norton, and Marechal Foch Grapes and wines. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 52, n. 22, p. 6779-6786, 2004.

NACZK M. I., SHAHIDI F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal and Chromatography**, v. 1054, p. 95-111, 2004.

NEGRO, C.; TOMMASI, L.; MICELI, A. Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts. **Bioresource Technology**, v. 87, n. 1, p. 41-44, 2003.

O'BYRNE, D. J.; DEVARAJ, S.; GRUNDY, S. M.; JIALAL, I. Comparison of the antioxidant effects of Concord grape juice flavonoid and a-tocopherol on markers of oxidative stress in healthy adults. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.76, n. 6, p. 1367-1374, 2002.

PANCERI, C.P.; De GOIS, J.S.; BORGES, D.L.G.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Effect of grape dehydration under controlled conditions on chemical composition and sensory characteristics of cabernet sauvignon and merlot wines. **LWT-Food Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 228-235, 2015.

PANCERI, C.P.; GOMES, T.M.; DE GOES, J.S.; BORGES, D.L.G.; BORDIGNONLUIZ, M.T. Effect of dehydration process on mineral content, phenolic compounds and antioxidant activity of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes. **Food Research International**, v. 54, n. 2, p. 1343-1350, 2013.

PARR, A.J.; LOUGHMAN B.C. Boron and membrane function in plants. In **'Metals and micronutrients: uptake and utilization by plants** (Eds DA Robb, WS Pierpoint) pp. 87–107. 1983.

PARRADO, J., ESCUDERO- GILETE, M. L., FRIAZA, V., GARCÍA- MARTÍNEZ, A., GONZÁLEZ- MIRET, M. L., BAUTISTA, J. D., HEREDIA, F. J. Enzymatic vegetable extract with bio- active components: Influence of fertiliser on the colour and anthocyanins of red grapes. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, n. 12, p. 2310-2318, 2007.

PERESTRELO, R., LU, Y., SANTOS, S. A. *et al.* Phenolic profile of Sercial and Tinta Negra *Vitis vinifera* L. grape skins by HPLC–DAD–ESI–MSn: Novel phenolic compounds in *Vitis vinifera* L. grape. **Food Chemistry**, v. 135, n. 1, p. 94–104, 2012.

PÉREZ-CASTRO, R., KASAI K, GAINZA-CORTES F, RUIZ-LARA S, CASARETTO JA, PENA-CORTES H, TAPIA J, FUJIWARA T, GONZALEZ E. VvBOR1, the grapevine ortholog of AtBOR1, encodes an efflux boron transporter that is differentially expressed throughout reproductive development of *Vitis vinifera* L. **Plant and Cell Physiology**, v. 53, n. 2, p. 485-494, 2012.

POMAR, F.; NOVO, M.; MASA, A. Varietal differences among the anthocyanin profile of 50 red table grape cultivars studied by high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1094, n. 1-2, p. 34-41, 2005.

PORRO, D.; STEFANINI, M. Tecnologias para o desenvolvimento da vitivinicultura de Santa Catarina: relatório das atividades desenvolvidas. **Provincia Autonoma di Trento**, 2016.

PORTU, J., LÓPEZ, R., BAROJA, E., *et al.* "Improvement of grape and wine phenolic content by foliar application to grapevine of three different elicitors: Methyl jasmonate, chitosan, and yeast extract", **Food Chemistry**, v. 201, p. 213–221, 2016.

PROTAS, J.F.S.; CAMARGO, U.A.; MELLO, L.M.R. A vitivinicultura brasileira: realidade e perspectivas. **Embrapa Uva e Vinho**, 2003.

QIN, G., ZONG, Y., CHEN, Q., HUA, D., TIAN, S. Inhibitory effect of boron against *Botrytis cinerea* on table grapes and its possible mechanisms of action. **International Journal of Food Microbiology**, v. 138, n. 1-2, p. 145-150, 2010.

QIN, G., TIAN, S., CHAN, Z., Li, B. Crucial role of antioxidant proteins and hydrolytic enzymes in pathogenicity of *Penicillium expansum* analysis based on proteomics approach. **Molecular & Cellular Proteomics**, v. 6, n. 3, p. 425-438, 2007.

RAJARATNAM, J.A.; LOWRY, J.B. The role of boron in the oil-palm (*Elaeis guineensis*). **Annals of Botany**, v. 38, n. 1, p. 193-200, 1974.

REBELLO, L. P. G., LAGO-VANZELA, E. S., BARCIA, M. T. *et al.* Phenolic composition of the berry parts of hybrid grape cultivar BRS Violeta (BRS Rubra IAC 1398-21) using HPLC-DAD-ESI-MS/MS. **Food Research International**, v. 54, p. 354–366, 2013.

RIBÉREAU-GAYON, P.; DUBORDIEU D.; DONÈCHE B.; LONVAUD A. Handbook of Enology – vol. 2: The chemistry of wine: stabilization and treatments. **Wiley & Sons**, West Sussex, UK, 2006.

RIFICI, V.A.; SCHNEIDER, S. H.; KHACHADURIAN, A. K. Lipoprotein oxidation mediated by J774 murine macrophages is inhibited by individual red wine polyphenols but not by ethanol. **The Journal of nutrition**, v. 132, n. 9, p. 2532-2537, 2002.

RINALDO, A. R., CAVALLINI, E., JIA, Y., *et al.* A grapevine anthocyanin acyltransferase, transcriptionally regulated by VvMYBA, can produce most acylated anthocyanins present in grape skins. **Plant Physiology** v. 169, n.3, p.1897–1916, 2015.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Concentração de ácido tartárico dos vinhos da Serra Gaúcha. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 893-895, 2003.

RODRIGO, R., CASTILLO, R., CARRASCO, R., HUERTA, P.; MORENO, M. Diminution of tissue lipid peroxidation in rats is related to the *in vitro* antioxidant capacity of wine. **Life sciences**, v. 76, n. 8, p. 889-900, 2005.

ROGGERO, J.P., COEN, S., RAGONNET, B. High performance liquid chromatography survey on changes in pigment content in ripening grapes of Syrah. An approach to anthocyanin metabolism. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 37, n. 1, p. 77-83, 1986.

ROSIER, J. P.; BRIGUENTI, E.; SCHUCK, E.; BONIN V. Comportamento da variedade Cabernet Sauvignon cultivada em vinhedos de altitude em São Joaquim – SC. In: Anais eletrônicos do 8º Congresso brasileiro de fruticultura. Florianópolis: SBF. 2004.

SAADATI S., MOALLEMI N., MORTAZAVI S.M.H. and SEYYEDNEJAD S.M., Effects of zinc and boron foliar application on soluble carbohydrate and oil contents of three olive cultivars during fruit ripening. **Scientia Horticulturae**, v. 164, p. 30-34, 2013.

SCHNEIDER, C.A., RASBAND, W.S., ELICEIRI, K.W., NIH image to ImageJ: 25 years of image analysis, **Nature Methods**, v. 9, p. 671–675, 2012.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Natural antioxidants: chemistry, health effects, and applications**. The American Oil Chemists Society, 1995.

SHI, P.; SONG, C.; CHEN, H.; DUAN, B.; ZHANG, Z.; MENG, J. Foliar applications of iron promote flavonoids accumulation in grape berry of *Vitis vinifera* cv. Merlot grown in the iron deficiency soil. **Food Chemistry**, v. 253, p- 164- 170, 2018.

SHI P.; LI, B.; CHEN H. , SONG C., MENG J. , . XI Z, ZHANG Z. Iron supply affects anthocyanin content and related gene expression in berries of *Vitis vinifera* cv. cabernet sauvignon. **Molecules**, v. 22, n. 2, p. 283, 2017.

SHIREEN, F., NAWAZ, M. A., CHEN, C., *et al.* "Boron: Functions and approaches to enhance its availability in plants for sustainable agriculture", **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 7, p. 95–98, 2018.

SIMÕES, C.M.O.; SCHENKEL, E.P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L.A.; PETROVICK, P.R. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 2. Ed. Rev. Porto Alegre/Florianópolis: Ed. UFRGS, UFSC, p.323-354, 2000.

SINGH, R. S.; RAM, Sant. Studies on the use of plant growth substances for fruit

retention in mango cv. Dashehari. **Indian Journal of Horticulture**, v. 40, n. 3/4, p. 188, 1983.

SINGH R, SHARMA R.R., TYAGI S.K. Pre-harvest foliar application of calcium and boron influences physiological disorders, fruit yield and quality of strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.). **Scientia horticulturae**, v. 112, n. 2, p. 215-220, 2007.

SINGH, Y., SINGH, B., LADHA, J.K., SINGH, J.P., CHOUDHARY, O.P. Enhancing nitrogen use efficiency for sustainable rice–wheat production system in the IndoGangetic Plains of India. Agricultural nitrogen use and its environmental implications. New Delhi: **IK International Publishing House**, p. 139-164, 2007.

SINGH, D. P., LIU, L. H., OISETH, S. K., BELOY, J., LUNDIN, L., GIDLEY, M. J. Influence of boron on carrot cell wall structure and its resistance to fracture. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 58, n. 16, p. 9181-9189, 2010.

SINGH, D.P., BELOY, J., MCLNERNEY, J.K., DAY, L., Impact of boron, calcium and genetic factors on vitamin C, carotenoids, phenolic acids, anthocyanins and antioxidant capacity of carrots (*Daucus carota*). **Food Chemistry** v.132, p.1161–1170, 2012.

SONG, C.Z.; LIU, M.Y.; MENG, J.F.; CHI, M.; XI, Z.M.; ZHANG, Z.W. Promoting effect of foliage sprayed zinc sulfate on accumulation of sugar and phenolics in berries of *Vitis vinifera* cv. Merlot growing on zinc deficient soil. **Molecules**, v. 20, n. 2, p. 2536-2554, 2015.

SONGKHAM, P., WUTTIKHUN, T., CHANLEK, N., KHEMTHONG, P., LAOHHASURAYOTIN, K. Controlled release studies of boron and zinc from layered double hydroxides as the micronutrient hosts for agricultural application. **Applied Clay Science**, v.152, p.311-322, 2018.

SOUBEYRAND, E.; BASTEAU, C.; HILBERT, G.; van LEEUWEN, C.; DELROT, S.; GOMÈS, E. Nitrogen supply affects anthocyanin biosynthetic and regulatory genes in grapevine cv. Cabernet-sauvignon berries. **Phytochemistry**, v. 103, p. 38-49, 2014.

STEFANELLO, L. O., SCHWALBERT, R., SCHWALBERT, R. A., *et al.* "Nitrogen supply method affects growth, yield and must composition of young grape vines (*Vitis vinifera* L. cv Alicante Bouschet) in southern Brazil", **Scientia Horticulturae**, v. 261, p. 108910, 2020.

TADAYON, M. S., MOAFPOURIAN, G. "Effects of Exogenous epi-brassinolid, zinc and boron foliar nutrition on fruit development and ripening of grape (*Vitis vinifera* L. clv. 'Khalili')", **Scientia Horticulturae**, v. 244, n. September 2017, p. 94–101, 2019.

TEIXEIRA, L. A. J., QUAGGIO, J. A., CANTARELLA, H., MELLIS, E. V. Potassium fertilization for pineapple: effects on soil chemical properties and plant nutrition. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. 2, p. 627-636, 2010.

TERRIER, N., OLLÉ, D., VERRIÈS, C., & CHEYNIER, V. Biochemical & molecular aspects of flavan-3-ol synthesis during berry development. In: **Grapevine Molecular**

Physiology & Biotechnology. Springer, Dordrecht, p. 365-388, 2009.

TERRA, M.M. Nutrição, calagem e adubação. Uva: tecnologia de produção, pós-colheita, mercado. Porto Alegre: Cinco Continentes, p. 405-476, 2003.

THELLIER, M., DUVAL, Y., DEMARTY, M. Borate exchanges of *Lemna minor* L. as studied with the help of the enriched stable isotopes and of a (n, α) nuclear reaction. **Plant Physiology**, v. 63, n. 2, p. 283-288, 1979.

THOMIDIS, T., ZIOZIOU, E., KOUNDOURAS, S., *et al.* "Scientia Horticulturae Effects of nitrogen and irrigation on the quality of grapes and the susceptibility to Botrytis bunch rot", **Scientia Horticulturae**, v. 212, p. 60–68, 2016.

TOALDO, I. M., FOGOLARI, O., PIMENTEL, G. C., DE GOIS, J. S., BORGES, D. L. G., CALIARI, V. Effect of grape seeds on the polyphenol bioactive content and elemental composition by ICPMS of grape juices from *Vitis labrusca* L. **LWT-Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 1-8, 2015.

TOALDO, I.M.; CRUZ, F.A.; da SILVA, E.L.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Acute consumption of organic and conventional tropical grape juices (*V. labrusca* L.) increases antioxidants in plasma and erythrocytes, but not glucose and uric acid levels in healthy individuals. **Nutrition Research**, v. 36, n. 8, p. 808-817, 2016.

TOMAZETTI, T.C.; ROSSAROLLA, M.D.; ZEIST, A.R.; GIACOBBO, C.L.; WELTER, L.J.; ALBERTO, C.M. Fenologia e acúmulo térmico em videiras viníferas na região da Fronteira Oeste do Rio Grande do Sul. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.50, n.11, p. 1033-1041, 2015.

VAN DE VENTER, H.A.; CURRIER, H.B. The effect of boron deficiency on callose formation and ¹⁴C translocation in bean (*Phaseolus vulgaris* L.) and cotton (*Gossypium hirsutum* L.). **American Journal of Botany**, v.64, p.861-865, 1977.

VIDOT, K., DEVAUX, M., ALVARADO, C., *et al.* "Plant Science Phenolic distribution in apple epidermal and outer cortex tissue by multispectral deep-UV auto fluorescence cryo-imaging", **Plant Science**, v. 283, n. February, p. 51–59, 2019.

VILJAKAINEN, S.K.; LAAKSO, S.V. The use of malolactic *Oenococcus oeni* (ATCC 39401) for deacidification of media containing glucose, malic acid and citric acid. **European Food Research and Technology**, v.211, p.438-442, 2000.

WANG, T., LI, Q., BI, K. Bioactive flavonoids in medicinal plants: Structure, activity and biological fate. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 13, n.1, p.12-23, 2018.

WATERHOUSE, A.T., Determination of Total Phenolics. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**. v.1.n.8, 2002.

WILSON R. H., SMITH, A.C., KACURAKOVA, M. *et al.* The mechanical properties and molecular dynamics of plant cell wall polysaccharides studied by Fourier transform infrared spectros. **Plant Physiology** v. 124, p. 397–406, 2000.

WOJCIK, P., M. WOJCIK y K. KLAMKOWSKI. Response of apple trees to boron fertilization under conditions of low soil boron availability. **Scientia Horticulturae**, v. 116, n. 1, p. 58-64, 2008.

WOODS, W.G. An introduction to boron –history, sources, uses, and chemistry, **Environmental health perspectives**, v. 102, n. Suppl 7, p. 5, 1994.

ZOTOU, A; LOUKOU, Z; KARAVA, O. Method development for the determination of seven organic acids in wines by reversed-phase high performance liquid chromatography. **Chromatographia**, v. 60, n. 1-2, p. 39-44, 2004.

CAPÍTULO 2
IMPACTO DA APLICAÇÃO DE BORO NA PRODUTIVIDADE,
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E TEOR DE ÁCIDOS ORGÂNICOS DA
UVA MERLOT (*Vitis Vinifera*)

RESUMO

A aplicação de boro na videira pode ser uma alternativa para a manutenção e o melhoramento da qualidade da uva. Neste trabalho diferentes concentrações de boro (1,0 mL/L; 2,0 mL/L; 4,0 mL/L; 8,0 mL/L) foram aplicadas diretamente no cacho de uva Merlot em duas safras consecutivas, afim de analisar a influência sobre a composição e propriedades físicas da uva e sobre a produtividade do vinhedo. O acompanhamento da maturação das uvas foi realizado por análises físico-químicas e o teor de ácidos orgânicos foi determinado utilizando cromatografia líquida de alta eficiência. As propriedades estruturais foram caracterizadas por microscopia óptica e análise do perfil de textura. Observou-se que as diferentes concentrações de boro aplicadas na uva, safra 2018 e 2019, apresentaram diferenças significativas nos parâmetros produtivos, principalmente no peso e número de bagas do cacho e no índice de compactação em relação as amostras de uvas que não foram tratadas com o boro. As uvas apresentaram uma maturação tecnológica satisfatória, não havendo diferença significativa na composição físico-química entre as amostras com e sem aplicação de boro. Nas duas safras avaliadas, a aplicação de boro diretamente no cacho demonstrou influência na concentração dos ácidos orgânicos, o ácido tartárico seguido do málico foram os ácidos majoritários. As aplicações de boro na uva proporcionaram aumento na concentração de ácido tartárico em relação a amostra sem aplicação, as amostras de uva que receberam maior concentração de boro apresentaram a maior concentração de ácido tartárico nas duas safras avaliadas. Este estudo demonstrou que a aplicação direta de boro no cacho proporcionou melhor estrutura tecidual do exocarpo e mesocarpo das uvas e aumentou a espessura das camadas da parede celular, além de influenciar nas propriedades mecânicas das uvas como a dureza das bagas. A aplicação de boro nas uvas apresentou influência significativa na videira quanto as variáveis de produtividade do vinhedo assim como na composição física e química das uvas.

Palavras-Chave: Uva. Micronutriente. Produtividade. Composição química.

1 INTRODUÇÃO

O cultivo da videira é influenciado por diversos elementos, como a aplicação de fertilizantes, que exercem influência no crescimento e no desenvolvimento da planta, na produtividade e qualidade da uva (ZHANG *et al.*, 2016; CANFORA *et al.*, 2018; VILANOVA *et al.*, 2019). Excessos ou deficiência de nutrientes adicionados na videira podem causar impactos ambientais e econômicos, assim como na produtividade da videira o qual pode interferir na composição fitoquímica da uva e produtos derivados. Pesquisadores observaram que uma deficiência nutricional de micronutrientes da videira pode causar uma redução drástica na qualidade da uva, em decorrência da diminuição do teor de açúcares e antocianinas, o que afeta a elaboração e a qualidade de vinhos tintos (CASANOVA-GASSÓN *et al.*, 2018).

Um programa equilibrado de macro e micronutrientes para a nutrição das plantas é essencial para melhorar a qualidade e quantidade dos frutos (SAWAN *et al.*, 2001). Dentre os micronutrientes essenciais para as plantas destaca-se o boro que apresenta importantes funções nos mecanismos de crescimento, uma vez que está envolvido na fotossíntese, fixação de nitrogênio, assim como, no metabolismo da respiração (CAKMAK; MARSCHNER, 1988; GOLDBACH *et al.*, 1991). O boro é considerado essencial para a formação de partes reprodutivas das plantas, como o crescimento do tubo polínico e a reprodução de sementes. Também é fundamental na translocação de carboidratos como o açúcar, equilibrando os níveis destas substâncias nas plantas (BROWN *et al.*, 2002).

A disponibilidade de boro para a planta é limitada devido à sua alta solubilidade e lixiviação pela água de irrigação ou chuva em solos rasos ou de textura grossa (BOLANOS *et al.*, 2004; ZHOU *et al.*, 2014). Além disto, as chances de disponibilidade de boro em condições de seca ou em solos com baixo teor de matéria orgânica também podem ser reduzidas devido à alcalinização e decomposição da matéria orgânica. A manutenção de concentrações ótimas de boro no solo e nas plantas é crucial para atingir

uma produção de qualidade. Assim, a implementação de técnicas benéficas e ecológicas podem auxiliar na disponibilidade de boro na planta, aumentando tanto a absorção como o transporte deste mineral nas diferentes partes do vegetal, e assim melhorar a produção agrícola (SHORROCKS, 1997; KHALIFA *et al.*, 2009; ALI *et al.*, 2015).

Na videira a desordem nutricional é um dos principais fatores que influenciam a má fertilização e o desenvolvimento incompleto dos frutos, o que pode interferir na composição química da uva no momento da colheita (MAY, 2004). Teor equilibrado de boro na videira é considerado fundamental para o processo de floração-frutificação. Baixas concentrações ou mesmo ausência de boro é considerada uma das deficiências mais generalizadas na videira e acarreta considerável perda de qualidade da uva (GUPTA *et al.*, 2013). Sintomas típicos de deficiência de boro na videira já foram constatados por pesquisadores, sendo os mais comuns a diminuição da frutificação e presença de bagas de tamanho reduzido, o que deprecia consideravelmente o produto, principalmente quando a uva for destinada ao consumo *in natura* (CHRISTENSEN *et al.*, 2006; TARIQ e MOTT, 2007). No entanto, poucos são os estudos na literatura que avaliam o efeito da aplicação exógena de boro na videira em relação a composição fitoquímica da uva.

Em plantas, a aplicação de boro é realizada principalmente no solo e na folha. Pesquisas evidenciaram que sua aplicação no solo pode acarretar em reações complexas entre o boro e as substâncias químicas presentes no meio (CHRISTENSEN *et al.*, 2006; HOSSENI *et al.*, 2019; SHABAN *et al.*, 2019). Em alguns casos, sua aplicação no solo acarreta em fitotoxicidade, pois existe uma faixa estreita entre a deficiência de boro e a toxicidade para muitas culturas de frutas (CHRISTENSEN *et al.*, 2006; GUPTA *et al.*, 2013). Com relação a aplicação foliar, esta mostra-se mais eficaz quando comparada a aplicação direta no solo, uma vez que proporciona melhor uniformidade de distribuição pela planta (FRÁGUAS, 1996; CHRISTENSEN *et al.*, 2006). Outra forma para disponibilizar nutrientes para a planta através da aplicação de micronutrientes diretamente nos frutos (GOMES *et al.*, 2020). No entanto, até o presente momento, não há dados na literatura sobre os efeitos do boro na composição fitoquímica da uva quando aplicado diretamente no cacho.

Considerando que a aplicação de boro pode ser uma alternativa para a manutenção e o melhoramento da qualidade da videira, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência da aplicação de diferentes concentrações de boro diretamente no cacho de uva Merlot, safra 2018 e 2019, na produtividade e maturação da uva como também na composição estrutural, perfil de textura e no teor de ácidos orgânicos das uvas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EXPERIMENTAL

São Joaquim é considerada uma região de relevo estável constituído por superfícies planas, onduladas e montanhosas onde as altitudes variam de 900 a aproximadamente 1400 m. O solo desta região é basáltico, de origem extrusiva e rochas vulcânicas, sendo classificado como Cambisol Húmico Alumínico. Caracteriza-se por ser bem drenado, solo de consistência macia e friável apresenta alta capacidade de retenção de água e sua coloração varia de ‘cinza a cinza-escuro’ (FALCÃO *et al.*, 2008).

Os vinhedos de São Joaquim são caracterizados por um clico vegetativo tardio e com somatório térmico acima de 1300 graus-dias-acumulados (GDD), a qual é classificada de acordo com os índices de Winkler como “Região I”, como de clima frio. Os vinhedos nesta região apresentam brotação precoce e colheita tardia, com longo período de maturação das uvas e extenso ciclo fenológico com duração média de 223 dias (SARTOR *et al.*, 2015). Segundo o Sistema de Classificação Multicritério, o clima da região de São Joaquim é classificado como -Frio, de noites Frias e Úmido (TONIETTO; CARBONNEAU, 2004).

2.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O estudo foi realizado em um vinhedo localizado na cidade de São Joaquim no estado de Santa Catarina, Brasil (latitude 28°16'30"S, longitude 49°56'09"W e altitude 1.400m), nas safras 2018 e 2019. O vinhedo da variedade Merlot (*Vitis vinifera*) foi implantado em 2006, porta enxerto Paulsen 1103, com espaçamento de plantio de 3,0 x 1,5 metros e sistema de sustentação em espaldeira. O experimento foi realizado utilizando delineamento de blocos ao acaso, com três repetições e três plantas por parcela.

Foi utilizado como fonte de boro o ácido bórico (Stoller Boro®, São Paulo, Brasil). Foram realizadas aplicações através da aspersão de uma solução de ácido bórico diretamente nos cachos, até o ponto de escorrimento, nos seguintes estádios fenológicos: final da floração, grão chumbinho, grão ervilha, mudança de cor das bagas e 15 dias antes da colheita. O experimento consistiu na aplicação de diferentes concentrações de boro, 0, 1, 2, 4 e 8 mL/L, designadas como: amostra controle, B1, B2, B4 e B8, respectivamente.

2.3 AMOSTRAS DE UVA

Para o monitoramento do efeito da aplicação de boro direto nos cachos de uva, foram realizadas três coletas de uvas durante o período de maturação, para cada tratamento realizado (B1, B2, B4, B8) e amostra controle: no início do *verasion* (momento de mudança de cor das bagas); na metade do período de maturação da uva; na colheita da uva. Foram coletados cinco cachos inteiros por tratamento sendo as bagas mantidas com pedicelos, congeladas (-20°C) e mantidas nesta temperatura até realização das análises. As amostras foram coletadas nas safras 2018 e 2019.

As amostras de uva coletadas durante a maturação foram analisadas quanto aos parâmetros físico-químicos. As amostras referentes ao período da colheita foram analisadas quanto aos parâmetros físicos e produtivos, microestrutura da casca, perfil de textura da baga e composição de ácidos orgânicos.

2.4 ANÁLISES FÍSICAS E DE PRODUTIVIDADE

2.4.1 Propriedades físicas

Para cada tratamento, foram coletados de forma aleatória 15 cachos de uvas no momento da colheita para a realização das seguintes análises físicas do cacho: comprimento do cacho (cm), peso do cacho (g), peso de 100 bagas (g), diâmetro de baga (mm), número de bagas por cacho, e determinação do índice de compactação dos cachos (número de bagas pelo comprimento do cacho).

2.4.2 Produtividade do vinhedo

As análises foram realizadas à campo quanto a produtividade estimada do vinhedo (ton/ha) determinada a partir da densidade de plantas por hectare e da produção por planta; índice de fertilidade (n° cachos/n° ramos) determinado a partir da divisão entre o número de cachos por planta; número de ramos por planta.

2.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Para a realização das análises físico-químicas foram utilizadas 30 bagas de uva (para cada tratamento e amostra controle), esmagadas manualmente para a obtenção do mosto. Foram determinados o pH (pH meter 220 MP Mettler-Toledo), sólido solúvel total (SST) (°Brix), acidez total (g/100mL de ácido tartárico) e índice de maturação (SST/acidez total) (OIV, 2016).

2.6 DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS

Os ácidos tartárico, málico, lático e succínico foram determinados de acordo com método proposto por Escobal *et al.* (1998). Os compostos foram quantificados utilizando cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE), Shimadzu (Kyoto, Japan), equipado com degaseificador (DGU-14A), bomba quaternária (LC-10AT), detector UV-vis (SPD-10AV) e injetor manual de 20 μ L, com software CLASS-VP (ver 6.1). A coluna (4,6 mm x 250 mm, 5 μ m tamanho de partícula) e a pré-coluna (4,6 mm x 12,5 mm) foram C18 de fase reversa (Hichrom, Europe).

Para o preparo do mosto das uvas foi utilizado 10 bagas manualmente esmagadas. Para a realização da análise o mosto foi diluído 10 vezes em água ultra-pura (Milli-Q), filtrado em membrana de 0,45 μ m (Millipore) com posterior injeção no cromatógrafo líquido (20 μ L). A quantificação foi realizada utilizando curva de calibração por padronização externa. Os resultados foram expressos em g/L.

2.7 MICROSCOPIA ÓPTICA

Amostras de cascas das uvas foram preparadas para visualização por microscopia óptica, conforme descrito por Amrani Joutei, Glories e Mercier (1994) com modificações. Pedacos de casca (2 mm) foram cortados do tecido vascular e fixados em solução de glutaraldeído 2,5% (v/v) (pH 7,2) por 24 horas. Posteriormente, as amostras foram lavadas em tampão fosfato de sódio 0,1 mol/L (pH 7,2). Após foi realizada a desidratação da amostra com a utilização de uma série de gradientes de etanol (30, 50, 70, 90 e 100 % (v/v)) (30 min cada) e posterior diafanização em xilol (50, 100% (v/v)) (60 min cada). Finalizada as etapas, os tecidos foram incluídos em parafina. As amostras foram cortadas em seções ultrafinas e após coradas com azul de astra e fucsina, para a visualização por microscopia óptica. As micro-imagens foram tiradas e analisadas usando o software CorelDRAW (Corel, 2017).

2.8 ANÁLISE DO PERFIL DE TEXTURA

A análise do perfil de textura (APT) ou teste de dupla compressão foi baseada na análise de cada baga intacta, comprimida duas vezes na posição equatorial com uma deformação de 25%, mantendo dois segundos de distância, em movimento alternativo, imitando a ação da mandíbula (LETAIEF *et al.*, 2008). Para a realização da análise foi utilizado o texturômetro TA.HD plus (Stable Micro Systems Ltd) e foram avaliados os parâmetros de dureza, coesão, elasticidade e resiliência.

2.9 ANÁLISES ESTATÍSTICA

A análise estatística foi realizada utilizando o software Statistica versão 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, EUA). Os dados foram submetidos à análise de variância e a significância foi avaliada pelo teste Tukey HSD ($p < 0,05$). Análise discriminante linear foi utilizada para observar a variância entre os tratamentos e a matriz de classificação foi obtida através do método de validação cruzada. Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos em média \pm desvio padrão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISES FÍSICAS E PRODUTIVIDADE DA VIDEIRA

Na videira, a nutrição é o processo pelo qual a planta regula o próprio desenvolvimento através da absorção, transporte e redistribuição dos elementos nutritivos, havendo um perfeito equilíbrio entre crescimento vegetativo e reprodutivo (ALBUQUERQUE, 1998). O resultado das análises físicas do cacho e da produtividade do vinhedo tratadas com diferentes concentrações de boro, nas safras 2018 e 2019, podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 - Análises físicas do cacho e de produtividade do vinhedo da variedade de uva Merlot após adição de diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.

Parâmetro	Controle	B1	B2	B4	B8
	Safr 2018				
Comprimento do cacho (cm)	17,17 ^a ± 1,26	17,83 ^a ± 3,01	18,33 ^a ± 1,53	18,00 ^a ± 1,73	18,33 ^a ± 1,15
Peso do cacho (g)	115,30 ^{ab} ± 8,60	112,61 ^{ab} ± 8,57	135,42 ^{bc} ± 8,54	142,99 ^c ± 9,68	102,67 ^a ± 8,44
Peso de 100 bagas (g)	234,98 ^b ± 1,01	251,15 ^d ± 1,00	211,58 ^a ± 2,00	243,40 ^c ± 1,57	231,36 ^b ± 0,98
Diâmetro da baga (cm)	1,60 ^b ± 0,01	1,61 ^{bc} ± 0,01	1,53 ^a ± 0,02	1,62 ^{bc} ± 0,02	1,65 ^c ± 0,02
Número de bagas/cacho	77,00 ^b ± 5,57	60,33 ^{ab} ± 6,66	71,67 ^b ± 6,03	96,33 ^c ± 10,41	53,33 ^a ± 2,31
Índice de compactação	4,49 ^c ± 0,31	3,41 ^{ab} ± 0,28	3,91 ^{bc} ± 0,03	5,36 ^d ± 0,41	2,91 ^a ± 0,16
Produtividade do vinhedo (t/ha)	4,71 ^b ± 0,80	5,05 ^b ± 0,42	5,35 ^b ± 0,20	5,47 ^b ± 0,13	2,23 ^a ± 0,15
Índice de fertilidade	1,13 ^a ± 0,02	1,14 ^a ± 0,07	1,18 ^a ± 0,25	1,11 ^a ± 0,16	0,93 ^a ± 0,25
Número de ramos	36,33 ^b ± 2,52	33,67 ^b ± 5,13	27,33 ^{ab} ± 3,51	27,33 ^{ab} ± 3,51	23,00 ^a ± 4,00
Safr 2019					
Comprimento do cacho (cm)	15,80 ^a ± 1,47	16,67 ^a ± 3,06	14,17 ^a ± 2,57	18,73 ^a ± 1,50	14,87 ^a ± 1,03
Peso do cacho (g)	24,58 ^a ± 1,70	96,88 ^c ± 22,83	62,92 ^b ± 5,76	75,81 ^{bc} ± 13,64	44,36 ^{ab} ± 0,82
Peso de 100 bagas (g)	144,81 ^b ± 1,01	193,50 ^d ± 1,00	151,58 ^c ± 1,02	133,09 ^a ± 1,00	132,76 ^a ± 0,90
Diâmetro da baga (cm)	1,44 ^b ± 0,01	1,53 ^c ± 0,01	1,43 ^b ± 0,01	1,33 ^a ± 0,02	1,42 ^b ± 0,01
Número de bagas/ cacho	24,67 ^a ± 5,13	49,67 ^b ± 15,04	47,00 ^b ± 6,56	54,00 ^b ± 4,36	39,67 ^{ab} ± 4,73
Índice de compactação	1,56 ^a ± 0,25	2,94 ^b ± 0,44	3,35 ^b ± 0,43	2,89 ^b ± 0,19	2,68 ^b ± 0,37
Produtividade do vinhedo (t/ha)	0,93 ^a ± 0,04	1,48 ^{ab} ± 0,01	1,32 ^{ab} ± 0,02	2,10 ^b ± 0,71	1,86 ^b ± 0,22
Índice de fertilidade	0,77 ^b ± 0,14	0,69 ^b ± 0,03	0,59 ^b ± 0,09	0,32 ^a ± 0,02	1,13 ^c ± 0,04
Número de ramos	32,33 ^a ± 4,73	38,67 ^a ± 1,53	36,33 ^a ± 2,31	37,50 ^a ± 4,50	32,00 ^a ± 1,00

Resultados dos valores médios ± desvio padrão (n=3). Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras. Controle (sem aplicação de boro); B1 (1,0 mL/L de ácido bórico); B2 (2,0 mL/L de ácido bórico); B4 (4,0 mL/L de ácido bórico); B8 (8,0 mL/L de ácido bórico).

As diferentes concentrações de boro aplicadas na uva e o tratamento controle, safra 2018, apresentaram diferenças significativas nos parâmetros avaliados como o peso do cacho, número de bagas no cacho e o índice de compactação. Dentre os tratamentos, a amostra B4 apresentou aumento significativo desses parâmetros quando comparado aos outros tratamentos e também com a amostra controle. Com relação ao peso das bagas, este foi influenciando significativamente pela aplicação de boro quando comparado ao tratamento controle, sendo que os tratamentos B1 seguido do B4 apresentaram o maior

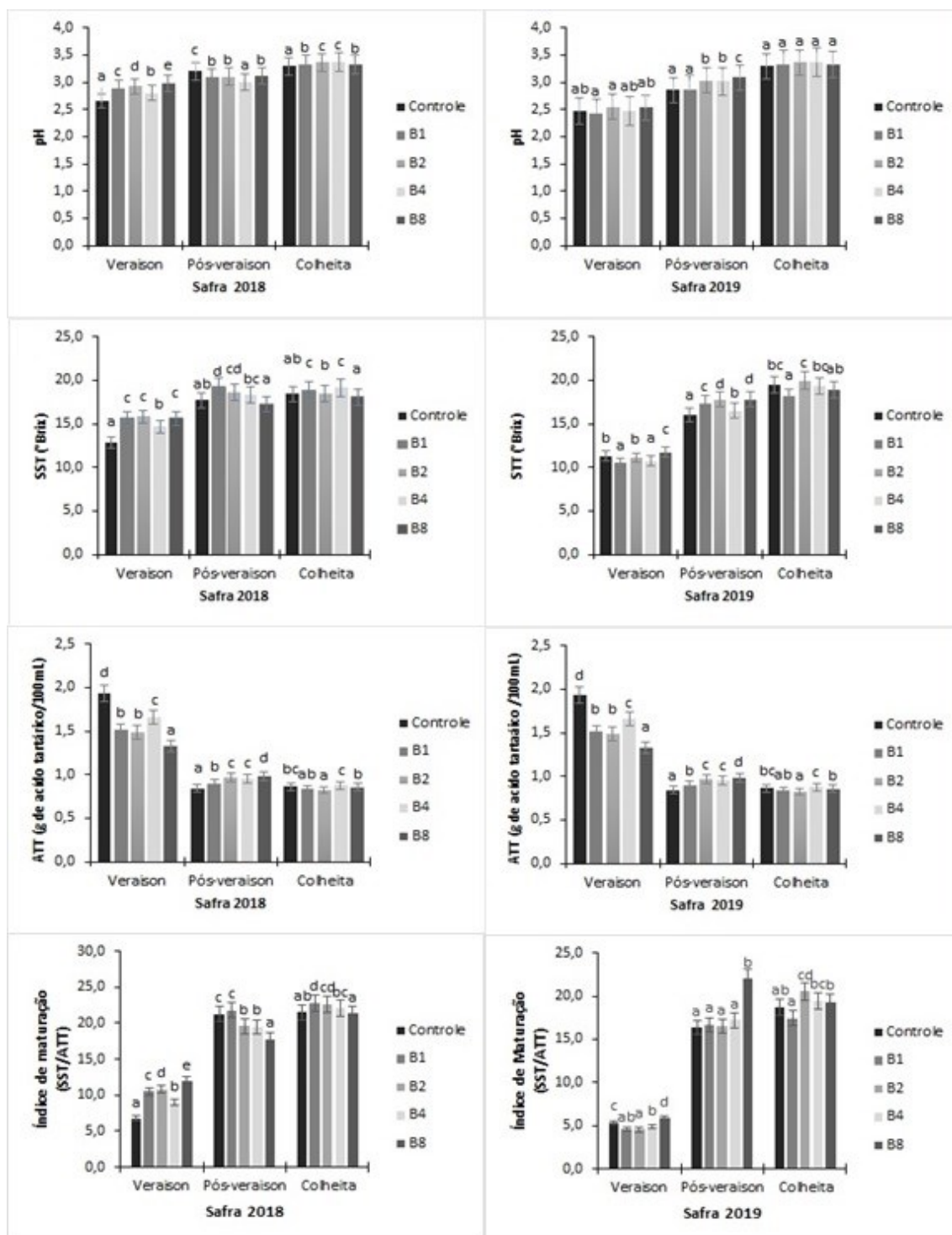
peso da baga. O boro desempenha importante função na melhoria do tamanho e no número de células nas plantas, o que pode influenciar no aumento do peso e no comprimento das bagas (KHAYYAT *et al.*, 2007). Com relação à safra 2019 (Tabela 1), observou-se influência significativa da aplicação de boro no peso do cacho, número de bagas e índice de compactação, produtividade do vinhedo e índice de fertilidade quando comparados ao controle, com destaque para os tratamentos B4, B1 e B2. Além disto, o peso e o diâmetro da baga aumentaram significativamente com a aplicação do tratamento B1 em relação ao controle e aos outros tratamentos avaliados neste estudo.

Cabe ressaltar que os impactos da aplicação de menores concentrações de boro frente aos parâmetros avaliados neste estudo (Tabela 1), apresentaram maior influência na safra 2019 quando comparado a safra anterior, o que pode ser atribuído à reserva de boro na planta, uma vez que a primeira aplicação deste micronutriente foi realizada na safra 2018 (BROWN; BASSIL, 2011). O tratamento das uvas com a aplicação direta no cacho pode afetar a reserva e a redistribuição de boro na videira nos anos seguintes, o mesmo já foi observado por outros pesquisadores quando realizadas aplicações via foliar de boro (TADAYON *et al.*, 2019). Além disto, pesquisas demonstraram que as aplicações de nutrientes, como o boro, apresentam melhor eficácia no metabolismo da planta quando no momento da aplicação os tecidos apresentam algum teor endógeno significativo do mesmo nutriente (ZHANG; BROWN, 1999; WILL *et al.*, 2011).

3.2 ACOMPANHAMENTO DA MATURAÇÃO DA UVA

A qualidade das uvas para a vinificação depende de fatores como o pH, teor de sólidos solúveis e acidez total, os quais são frequentemente monitorados durante o período de maturação das uvas. Os efeitos dos tratamentos com diferentes concentrações de boro aplicados diretamente no cacho das uvas foram avaliados durante o período de maturação, safras 2018 e 2019 (Figura 2).

Figura 2 – Valores de pH, acidez total titulável (ATT), sólidos solúveis totais (SST), °Brix) e índice de maturação (IM) durante o período de maturação de uvas Merlot com diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.



Resultados dos valores médios \pm desvio padrão (n=3). Letras diferentes no mesmo período de colheita indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre amostras de uva. Controle (sem aplicação de boro); B1 (1,0 mL/L de ácido bórico); B2 (2,0 mL/L de ácido bórico); B4 (4,0 mL/L de ácido bórico); B8 (8,0 mL/L de ácido bórico).

Foi possível observar um aumento progressivo no teor de sólidos solúveis totais (SST) durante o período de maturação, atingindo valores no período da colheita entre 18,07 e 19,13 °Brix para as uvas da safra 2018, tratamento B8 e B4, respectivamente, e valores entre 18,13 e 19,97 °Brix para a safra de 2019, tratamento B1 e B2, respectivamente. Os teores de SST obtidos para as uvas estão de acordo com a literatura para produção de vinhos de qualidade (RIZZON *et al.*, 2000; RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006). Os valores de pH apresentaram aumento durante a maturação, enquanto o teor de acidez total (ATT) diminuiu para as duas safras avaliadas. A diminuição da acidez durante a maturação, ocorre em razão do aumento na respiração da planta, redução da translocação dos ácidos da folha para o fruto e da transformação dos ácidos em outros compostos (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

De maneira geral, as uvas avaliadas no período da colheita apresentaram influência significativa na composição físico-química em relação a aplicação de diferentes concentrações de boro e amostra controle, exceto o valor de pH na safra 2019. Pode-se observar que o teor de sólidos solúveis e acidez total apresentaram valores que diferiram significativamente entre os tratamentos e a amostra controle nas duas safras avaliadas. O boro facilita o transporte de açúcares através das membranas, o aumento dos sólidos solúveis pode ser atribuído ao transporte de maior quantidade de açúcares assimilados para os tecidos (WESTMARK *et al.*, 1996). Na safra de 2018 os tratamentos B1 e B8 apresentaram aumento significativo do teor de sólidos solúveis com relação a amostra controle. Em ambas as safras o tratamento B2 apresentou maior influência na acidez total das uvas quando comparado ao controle. De acordo com pesquisadores, as mudanças que ocorrem durante a maturação na composição química da uva são relacionadas com a necessidade de nutrientes requerida para os diferentes períodos do amadurecimento (KENNEDY; MATTHEWS; WATERHOUSE, 2000; MOTA *et al.*, 2006; LE MOIGNE *et al.*, 2008), o qual pode ser relacionado com a aplicação exógeno de boro.

Pesquisas recentes demonstraram que aplicações foliares pré-colheita de boro na uva Michele Palieri (*V. vinifera L.*), combinadas ou não com outros elementos acarretaram em maior acúmulo de sólidos solúveis totais (KOK; BAL, 2019). A aplicação de boro em outros frutos, como por exemplo em maçãs durante a etapa de maturação também demonstrou haver influência significativa, onde aplicações foliares de boro promoveram melhoras significativas na coloração das maçãs e ainda aumentou a

concentração de sólidos solúveis e também aumentou a acidez total desses frutos (WORJIC, 2010).

3.3 COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS

Na Tabela 2 é possível observar o teor dos ácidos orgânicos das uvas submetidas ao tratamento com diferentes concentrações de boro e amostra controle. Os valores encontrados do teor de ácidos orgânicos nas amostras com adição de boro e amostra controle, nas duas safras, estão de acordo com o teor de ácidos orgânicos de diferentes variedades de uvas tintas viníferas (SOYER *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2006; CONDE *et al.*, 2007; RIZZON; MIELE, 2012).

Tabela 2 - Composição de ácidos orgânicos (g/L) da uva Merlot após aplicação de diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.

Ácidos orgânicos	Controle	B1	B2	B4	B8
	Safra – 2018				
Tartárico	4,40 ^a ± 0,02	4,86 ^b ± 0,01	4,82 ^b ± 0,04	5,26 ^c ± 0,00	6,10 ^d ± 0,00
Málico	4,43 ^d ± 0,00	3,32 ^a ± 0,00	4,27 ^c ± 0,05	4,16 ^b ± 0,00	3,28 ^a ± 0,00
Lático	<0,025*	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
Succínico	0,42 ^{ab} ± 0,06	0,43 ^{ab} ± 0,12	0,54 ^b ± 0,04	0,41 ^{ab} ± 0,05	0,26 ^a ± 0,12
Safra – 2019					
Tartárico	4,57 ^a ± 0,04	5,02 ^{bc} ± 0,03	4,99 ^b ± 0,01	5,06 ^c ± 0,01	5,37 ^d ± 0,01
Málico	3,32 ^a ± 0,06	6,38 ^d ± 0,02	7,29 ^e ± 0,02	5,76 ^c ± 0,02	3,53 ^b ± 0,01
Lático	<0,025*	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
Succínico	0,45 ^c ± 0,01	0,47 ^c ± 0,03	0,36 ^b ± 0,02	0,13 ^a ± 0,02	0,09 ^a ± 0,00

Resultados dos valores médios ± desvio padrão (n=3). Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa (p<0,05) entre as amostras. Controle (sem aplicação de boro); B1 (1,0 mL/L de ácido bórico); B2 (2,0 mL/L de ácido bórico); B4 (4,0 mL/L de ácido bórico); B8 (8,0 mL/L de ácido bórico). * Valores menores que o limite de quantificação de método (LOQ).

O perfil e a concentração de ácidos orgânicos são importantes parâmetros de qualidade para as uvas, influenciando a qualidade final de produtos derivados como o vinho (RIBÉREAU-GYON *et al.*, 2006). O ácido tartárico seguido do málico foram os ácidos orgânicos quantificados em maior concentração em todas as amostras de uva. De acordo com a literatura a concentração destes ácidos representa mais de 80% dos ácidos orgânicos totais encontrados nas uvas (JACKSON, 2000). As aplicações de boro na uva proporcionaram aumento significativo na concentração de ácido tartárico em relação a

amostra controle, nas duas safras avaliadas. Cabe ressaltar que a amostra de uva proveniente do tratamento com maior concentração de boro (B8) apresentou a maior concentração de ácido tartárico em ambas as safras.

Observou-se que na safra 2019, as uvas provenientes dos tratamentos B4 e B8 apresentaram aumento significativo na concentração do ácido málico quando comparado ao controle. O aumento da concentração deste ácido nas amostras tratadas com boro, pode influenciar nos processos biológicos de vinificação, principalmente porque o ácido málico é um substrato primário para o metabolismo microbiano, especialmente na fermentação malolática, causando uma diminuição no pH e conseqüentes alterações sensoriais do vinho (VILJAKAINEN; LAAKSO, 2000; JACKSON, 2008). Observou-se que a aplicação exógena da maior concentração de boro (B8) nas duas safras proporcionou o menor teor do ácido succínico na uva.

Estudo realizado por Lang *et al.* (2018) demonstraram que aplicações de diferentes nutrientes na videira, como o nitrogênio, também influenciaram na concentração de metabólitos primários da uva, como os açúcares e os ácidos orgânicos. Outros pesquisadores também avaliaram a influência da adição de boro em diferentes frutos como cereja doce (USENIK; ŠTAMPAR, 2007), maçã (KHALIFA *et al.*, 2009) e kiwis (SOTOMAYOR *et al.*, 2010) e também observaram haver influência significativa no perfil de ácidos orgânicos nas amostras tratadas com boro em relação as amostras controle.

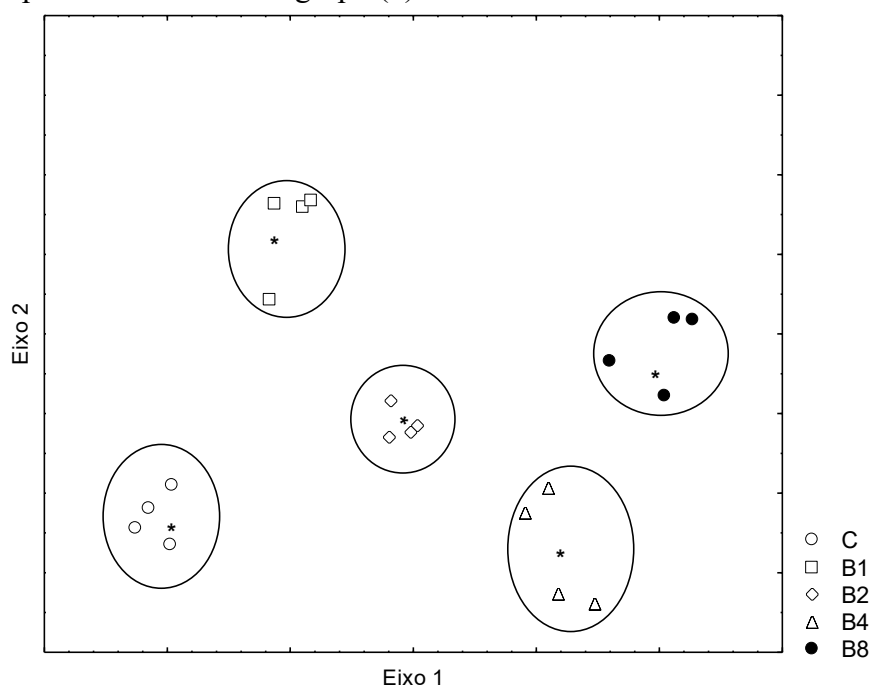
3.4 ANÁLISE DISCRIMINANTE LINEAR (ADL)

Análise discriminante linear (ADL) foi realizada utilizando as amostras de uva submetidas a diferentes concentrações de boro e amostra controle, nas duas safras avaliadas, utilizando as variáveis de produtividade e a composição de ácidos orgânicos. (Figura 3). A escolha das variáveis utilizadas na ADL foi com base na análise univariada dos resultados que apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os tratamentos com boro e a amostra controle. Pode-se observar clara separação das amostras no plano, totalizando 5 grupos, de acordo com a concentração de boro aplicada diretamente no cacho de uva (B1, B2, B4, B8) e amostra controle, independente da safra. Assim, pode-se observar que cada grupo foi formado por amostras de uva das safras de 2018 e 2019 que receberam o mesmo tratamento no vinhedo. A fim de confirmar a similaridade entre as amostras de um mesmo grupo deve-se considerar a distância entre os centróides e as

amostras em cada grupo, os quais foram muito próximos, conforme pode ser visualizado na Figura 3. De acordo com a literatura, quanto menor a distância entre amostras e centróides maior é a similaridade entre as amostras de um mesmo grupo em relação a uma variável analítica (MONTGOMERY, 2001). Além disto, o resultado da matriz de classificação obtida na análise discriminantes, demonstrou que todos os grupos apresentaram excelente porcentagem de classificação, com valor médio de 99,5%, de acordo com a concentração de boro aplicada, indicando que as variáveis selecionadas foram capazes de classificar e diferenciar as uvas com e sem adição de boro.

Este resultado pode indicar que as uvas com aplicação de boro em diferentes concentrações, em safras consecutivas, apresentaram características particulares em relação aos fatores de produtividade e composição de ácidos orgânicos.

Figura 3 - Análise discriminante das amostras de uva com adição de diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019. Os centróides estão representados em cada grupo (*).

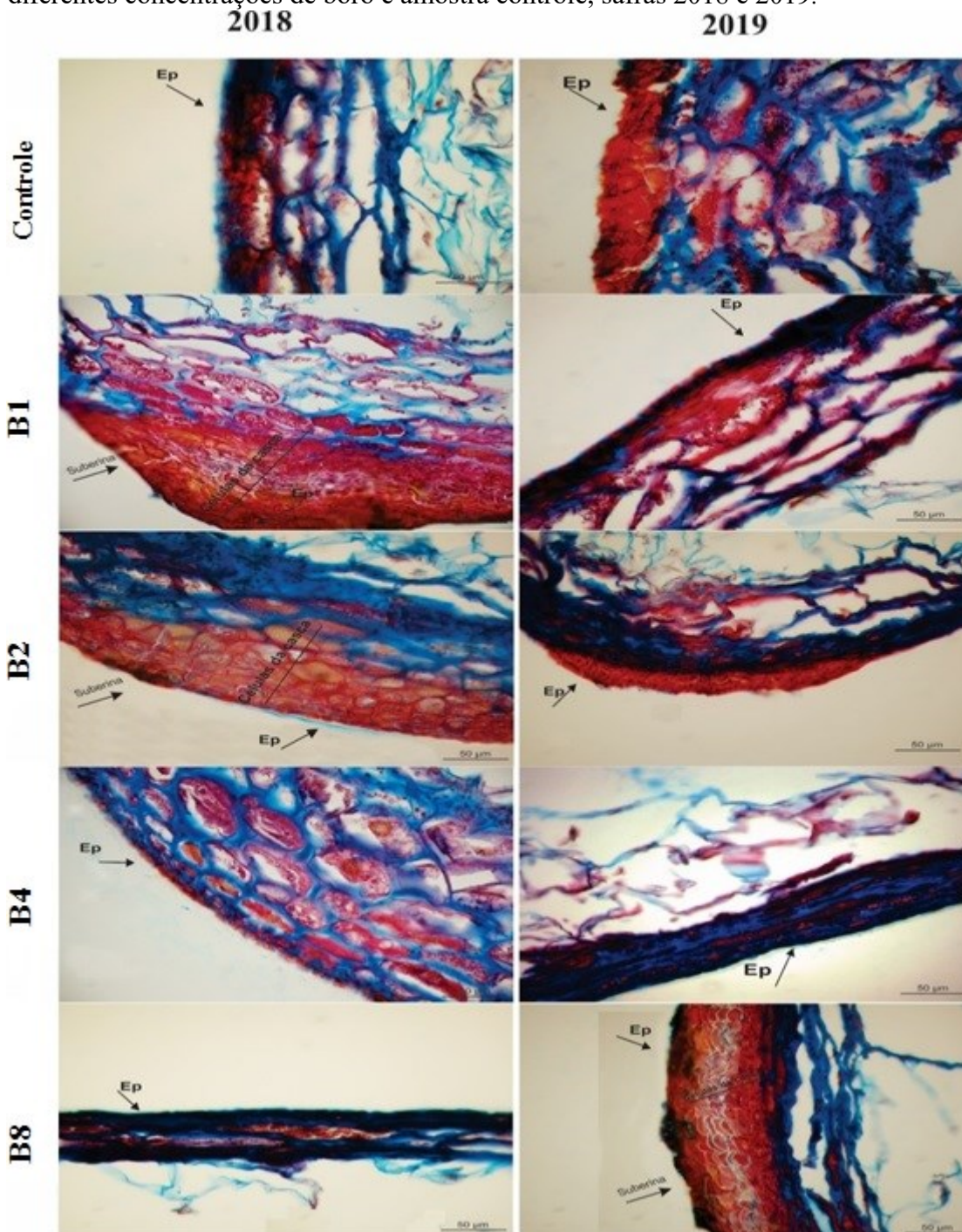


3.5 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DA UVA

A casca da uva é considerada um tecido protetor, cuja função é manter toda a integridade da baga contra fatores externos. O número de camadas celulares na casca da uva e sua morfologia também podem influenciar a quantidade de material na parede celular e conseqüentemente o acúmulo de compostos fitoquímicos (ORTEGA-

REGULES *et al.*, 2006; ORTEGA-REGULES *et al.*, 2008). A Figura 4 apresenta a microscopia óptica da casca das uvas após tratamento com diferentes concentrações de boro e amostra controle.

Figura 4 - Fotomicrografias de seções transversais da casca da uva após adição de diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.



Ep: Epiderme; Micrografias realizadas em escala de 40x - 50µm. Controle (sem aplicação de boro); B1 (1,0 mL/L de ácido bórico); B2 (2,0 mL/L de ácido bórico); B4 (4,0 mL/L de ácido bórico); B8 (8,0 mL/L de ácido bórico).

Com a análise microscópica da casca foi possível observar a morfologia das células do exocarpo e mesocarpo e as diferenças no número de camadas celulares. Na morfologia das células são distinguidas três camadas, a cutícula coberta por ceras epicuticulares; a epiderme subjacente, que aparece como um mosaico regular de células com paredes moderadamente grossas e separadas da polpa; e a terceira camada que é a hipoderme, composta por um número variável e irregular de camadas celulares, que apresenta aumento do tamanho da célula em direção à polpa (ORTEGA-REGULES *et al.*, 2008). De acordo com a Figura 4, as camadas mais externas mostraram células compactas com paredes espessas que variaram entre as amostras analisadas. As uvas da safra de 2018 provenientes dos tratamentos B1, B2 e B4 demonstraram maior regularidade da parede celular, uma vez que apresentaram maior número de camadas de células na casca, paredes espessas, assim como maior integridade da parede celular. Com relação à safra 2019, as uvas provenientes do tratamento B8 apresentam maior regularidade das células, com paredes celulares mais volumosas e maior integridade na estrutura celular.

Pode-se observar na Figura 4 que a coloração azul indica a presença de celulose na casca da uva, a coloração rosa indica a presença de lignina e a coloração vermelha indica a presença de suberina. Observou-se que nas amostras analisadas o maior acúmulo de lignina, na safra 2018, foi nos tratamentos B2 e B4 enquanto que na safra 2019 foi no tratamento B8. A presença de lignina observada nas cascas da uva está de acordo com outros estudos, que classificam o material da parede celular da casca como material de biomassa rica em lignina (BOUDET, 2000; ARNOUS; MEYER, 2009). Além da lignina, apenas nos tratamentos B2 e B4 (safra 2018) e tratamento B8 (safra 2019) foi possível observar presença de suberina, considerada uma estrutura complexa, pois forma uma barreira de proteção à perda de água (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2001; FRANKE *et al.*, 2005).

As paredes celulares dos tecidos da uva tratadas com diferentes concentrações de boro exibiram, de modo geral, características bem definidas, como junções estreitas entre as células e paredes primárias e secundárias melhor definidas. Por outro lado, as uvas sem aplicação de boro apresentaram um pequeno grau de deformação celular com mais separações entre as células, junções soltas e pouca definição entre as paredes primárias e secundárias. Pesquisadores observaram que aplicações de boro de forma isolada ou em combinação com outros minerais influenciaram a estrutura do tecido de diferentes vegetais como na cenoura (DONG *et al.*, 2009), laranjas (SING *et al.*, 2010) e abóbora

(ISHII *et al.*, 2001), demonstrando que o boro é necessário para a integridade da estrutura da parede celular dos vegetais.

A função primária do boro é como um componente estrutural dos tecidos em crescimento, sendo que sua localização na planta é principalmente nas paredes celulares. O boro ligado à parede celular está na forma de um complexo entre ramnogalacturonano II (RG-II) e boro-dimérico, onde o boro reticula duas cadeias RG-II através de uma ligação éster de boro-diol (KOBAYASHI *et al.*, 1996; O'NEILL *et al.*, 1996). Assim, considerando que o boro pode reticular diferentes componentes da pectina ele apresenta grande influência na a integridade da parede celular e nas propriedades mecânicas.

Pesquisadores afirmam que conhecer tanto a composição como as estruturas da parede celular da uva são de grande interesse na vitivinicultura uma vez que interferem no completo amadurecimento da uva afetando a regulação das trocas gasosas e a resistência a lesões mecânicas (NUNAN *et al.*, 1998; BARNAVON *et al.*, 2000; KÖK; ÇELİK, 2004). Além disto, uvas com características morfológicas adequadas como a espessura da parede celular são de fundamental importância no processo de vinificação, principalmente nas etapas de maceração e fermentação onde há transferência dos compostos da uva para o mosto e posterior metabolização pelas leveduras (GERBAUD *et al.*, 1996; VERNHET *et al.*, 1999).

3.6 PERFIL DE TEXTURA

Os tratamentos com as diferentes concentrações de boro influenciaram significativamente ($p < 0,05$) as propriedades de textura das uvas, nas safras 2018 e 2019 (Tabela 3).

Tabela 3 – Propriedades texturais da uva Merlot tratada com diferentes concentrações de boro, safras 2018 e 2019.

Parâmetro	Controle	B1	B2	B4	B8
Safra – 2018					
Dureza (g)	184,17 ^a ± 12,44	982,23 ^e ± 5,01	299,87 ^b ± 1,06	569,82 ^d ± 0,51	395,12 ^c ± 0,50
Coesão	0,280 ^a ± 0,06	0,520 ^b ± 0,04	0,202 ^a ± 0,01	0,298 ^a ± 0,05	0,637 ^c ± 0,00
Elasticidade (%)	36,32 ^{ab} ± 4,60	56,90 ^c ± 4,77	35,91 ^a ± 3,93	47,29 ^{abc} ± 6,64	49,32 ^{bc} ± 3,84
Resiliência	10,20 ^b ± 0,40	26,44 ^d ± 1,93	6,68 ^a ± 0,35	18,58 ^c ± 0,00	26,20 ^d ± 0,00
Safra – 2019					
Dureza (g)	127,48 ^a ± 15,60	1253,10 ^e ± 2,55	430,80 ^b ± 0,49	1157,90 ^d ± 0,49	560,64 ^c ± 0,49
Coesão	0,363 ^a ± 0,03	0,530 ^b ± 0,00	0,366 ^a ± 0,00	0,557 ^b ± 0,03	0,526 ^b ± 0,00
Elasticidade (%)	69,33 ^{ab} ± 3,16	55,68 ^a ± 1,08	60,63 ^{ab} ± 0,52	74,92 ^b ± 14,56	54,91 ^a ± 0,65
Resiliência	13,98 ^a ± 2,71	29,15 ^{cd} ± 0,50	18,89 ^b ± 0,11	26,28 ^c ± 0,11	30,51 ^d ± 0,51

Resultados dos valores médios ± desvio padrão (n=10). Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras. Controle (sem aplicação de boro); B1 (1,0 mL/L de ácido bórico); B2 (2,0 mL/L de ácido bórico); B4 (4,0 mL/L de ácido bórico); B8 (8,0 mL/L de ácido bórico).

A textura dos frutos é um importante atributo de qualidade que determina a apreciação sensorial do consumidor. A textura é determinada principalmente pelas propriedades mecânicas da parede celular que é o principal componente estrutural (SELVENDRAN *et al.*, 1984; ILKER *et al.*, 1990). Juntamente com a pressão interna e a adesão intercelular, as propriedades das paredes celulares das plantas influenciam a maneira como os tecidos sofrem deformação mecânica e subsequentemente se rompem durante a mastigação ou durante o processamento. Assim, a estrutura morfológica e a arquitetura molecular da parede celular do fruto têm uma influência importante em suas propriedades mecânicas (KUNZEK *et al.*, 2002; WALDRON *et al.*, 2003).

Nas duas safras estudadas as uvas provenientes dos tratamentos com diferentes concentrações de boro apresentaram aumento significativo no parâmetro de dureza das bagas quando comparadas ao controle, com destaque para as uvas provenientes do tratamento B1, que apresentou o maior valor para esse parâmetro. A liberação de componentes da uva durante a produção de vinho, está relacionada com as propriedades mecânicas da uva, em particular com a dureza, sendo este um parâmetro de influência para a presença de diferentes compostos, como os polifenóis no vinho (LETAIEF *et al.*, 2019). Além disso as propriedades físicas da casca das uvas estão ligadas à capacidade de extração de antocianinas e também dependem da composição da parede celular. A relação entre a dureza da casca e a facilidade de extração de antocianinas em bagas de uvas foi avaliada por diversos pesquisadores, onde as cascas que apresentaram maior dureza foram caracterizadas pelo aumento da fragilidade das paredes celulares, o que

permite maior liberação dos pigmentos para o vinho durante a etapa de maceração (RÍO-SEGADE *et al.*, 2011; TORCHIO *et al.*, 2010).

Para o parâmetro da coesão, as uvas tratadas com boro aumentaram significativamente o valor desse parâmetro nos tratamentos B1 e B8 em relação as uvas sem tratamento nas duas safras avaliadas, além deste tratamento a amostra B4 também apresentou aumento significativo da coesão quando comparado ao controle na safra 2019. A resiliência aumentou significativamente com a aplicação dos tratamentos B1 e B8 quando comparado ao controle nas duas safras estudadas. A resiliência é um parâmetro adimensional que representa o quão bem uma baga se dedica para recuperar sua posição original após a primeira compressão (ROLLE *et al.*, 2011).

As diferenças nas propriedades da análise de perfil de textura podem estar relacionadas com as mudanças na integridade e na composição dos constituintes da parede celular. Sabe-se que as mudanças na textura das bagas envolvem perdas na pressão da rigidez e modificações na estrutura da parede celular (DE BELIE *et al.*, 2000; HUANG; HUANG, 2001; GOULAO; OLIVEIRA, 2008).

Diversos estudos correlacionam a quantidade de material da parede celular com as propriedades mecânicas dos tecidos. Pesquisadores observaram uma relação direta entre o material da parede celular com a dureza de diferentes frutos como o morango (ROSLI; CIVELLO, 2004) e cerejas (BATTISSE *et al.*, 1996). Além disso, pesquisadores afirmam que as uvas com textura firme apresentam maior teor de hemicelulose, proteínas e celulose nas paredes celulares do mesocarpo enquanto as uvas consideradas amolecidas apresentaram maior teor de ácidos glicurônicos e uma matriz péctica mais extensa (NUNAN *et al.*, 1997).

Dentre as diversas funções desempenhadas pelo boro nas plantas, uma das mais importante é a contribuição desse elemento na integridade da estrutura e no desenvolvimento da parede celular (SHIREEN *et al.*, 2018). O boro também está envolvido no funcionamento proteico e enzimático da membrana celular (BROWN *et al.*, 2002). A utilização de boro é considerada muito eficiente para diferentes frutas, seus impactos na textura reduzem a degradação na casca dos frutos e também diminui danos como, por exemplo as rachaduras (SINGH *et al.*, 2003).

Os resultados apresentados sugerem que as propriedades reológicas das uvas podem ser influenciadas pela aplicação de micronutriente na videira. De modo geral as diferentes concentrações de boro aplicadas nas uvas influenciaram nos parâmetros de dureza quando comparado a amostra controle e também na propriedade de coesão, o que

pode acarretar na obtenção de frutos mais resistentes a danos físico e aos ataques de patogênicos.

As propriedades texturais podem desempenhar um papel importante na liberação dos compostos fenólicos que são elementos críticos da qualidade do vinho, contribuindo para determinar a capacidade de extração dos polifenóis presentes na casca das uvas durante o processo de vinificação. A fragilidade da parede celular da casca pode acarretar em menor extração de antocianina para o vinho durante a etapa de maceração, uma vez que este pigmento é sintetizado e armazenado nos vacúolos da casca de uvas tintas (RÍO SEGADE *et al.*, 2011). Pesquisadores também demonstraram que as características textuais das bagas de uva são consideradas propriedades mecânicas eficientes para monitorar o amadurecimento (LE MOIGNE *et al.*, 2008; LETAIEF *et al.*, 2008), a avaliação da maturação fenólica e para a diferenciação varietal (RÍO SEGADE *et al.*, 2008).

4 CONCLUSÃO

As uvas tratadas com diferentes concentrações de boro apresentaram maturação tecnológica satisfatória, não havendo diferença significativa na composição físico-química com as amostras de uvas que não foram submetidas a aplicação exógena de boro. No entanto, nas duas safras avaliadas, a adição de boro diretamente no cacho influenciou significativamente na concentração dos ácidos orgânicos, principalmente no teor do ácido tartárico. As análises de produtividade demonstraram que no segundo ano de estudo, safra 2019, a produtividade do vinhedo aumentou de forma significativa com a aplicação de boro quando comparado a amostra controle, o que pode ser atribuído à reserva de boro existente na planta decorrente da aplicação na safra anterior.

As análises por microscopia óptica demonstraram, para as duas safras avaliadas, que a adição de boro influenciou na integridade da estrutura da parede celular da uva, uma vez que as amostras apresentaram maior número de camadas de células na casca e paredes mais espessas quando comparada com a amostra controle. O efeito da aplicação de boro sobre o perfil de textura das cascas das uvas também foi significativo, com aumento nas propriedades mecânicas das uvas principalmente no parâmetro de dureza das bagas quando comparado a amostra controle.

Dessa forma, os resultados obtidos com a aplicação de boro nos cachos da uva Merlot, indicam que este micronutriente apresenta efeito positivo na planta e no fruto, pois melhora a produtividade do vinhedo e os índices de maturação da uva e influencia na estrutura da parede celular da baga. No entanto, os aspectos avaliados dependem do equilíbrio nutricional da planta e um monitoramento maior do vinhedo é necessário para definição das concentrações ideais de boro a serem aplicadas.

REFERÊNCIAS

ABDEL-MOTAGALLY, F.M.F.; EL-ZOHRI, M. Improvement of wheat yield grown under drought stress by boron foliar application at different growth stages. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 17, n.2, p. 178-185, 2016.

AMRANI JOUTEI, K., GLORIES, Y., & MERCIER, M. Localisation des tanins dans la pellicule de baie de raisin. **Vitis**, v. 138, p. 133–138, 1994.

ALBURQUERQUE, N.;BURGOS, L.; EGEA, J. Apricot flower bud development and abscission related to chilling, irrigation and type of shoots. **Scientia Horticulturae**, v. 98, n. 3, p. 265–276, 2003.

ALI, M. R., MEHRAJ, H., JAMAL UDDIN, A. F. M. "Effects of foliar application of zinc and boron on growth and yield of summer tomato", **Journal of Bioscience and Agriculture Research**, v. 6, n. 1, p. 512–517, 2015.

ARNOUS, A., & MEYER, A. S. Quantitative prediction of cell wall polysaccharide composition in grape (*Vitis vinifera* L.) and apple (*Malus domestica*) skins from acid hydrolysis monosaccharide profiles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 9, p. 3611–3619, 2009.

BARNAVON, L., DOCO, T., TERRIER, N., AGEORGES, A., ROMIEU, C.,; PELLERIN, P. Analysis of cell wall neutral sugar composition, β -galactosidase activity and a related cDNA clone throughout the development of *Vitis vinifera* grape berries. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 38, n.4, p. 289–300, 2000.

BATISSE, C., BURET, M.,; COULOMB, P. J. Biochemical differences in cell wall of cherry fruit between soft and crisp fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 453–457, 1996.

BOLANOS, L. Why boron? **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 42, n. 11, p. 907-912, 2004.

BOUDET, A. M. Lignins and lignification: Selected issues. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 38, p. 81–96, 2000.

BROWN, P. H. e BASSIL, E.. Overview of the Acquisition and Utilization of Boron, Chlorine, Copper, Manganese, Molybdenum, and Nickel by Plants and Prospects for Improvement of Micronutrient Use Efficiency. **The Molecular and Physiological Basis of Nutrient Use Efficiency in Crops**, p. 377–428, 2011.

BROWN, P. H., BELLALOU, N., WIMMER, M. A., BASSIL, E. S., RUIZ, J., HU, H., RÖMHELD, V. Boron in plant biology. **Plant biology**, v. 4, n. 2, p. 205-223, 2002.

CANFORA, L., VENDRAMIN, E., FELICI, B., TARRICONE, L., FLORIO, A., BENEDETTI, A. Vineyard microbiome variations during different fertilisation practices revealed by 16s rRNA gene sequencing. **Applied Soil Ecology**, v. 125, p.71–80, 2018.

CAKMAK, I., RÖMHELD, V. "Boron deficiency-induced impairments of cellular functions in plants", **Plant and Soil**, v. 193, n. 1–2, p. 71–83, 1997.

CASANOVA-GASCÓN, J., MARTÍN-RAMOS, P., MARTÍ-DALMAU, C.,; BADÍA-VILLAS, D. Nutrients assimilation and chlorophyll contents for different grapevine varieties in calcareous soils in the Somontano DO (Spain). **Beverages**, v.4, n.4, p. 90–99, 2018.

CHRISTENSEN, P.; BEEDE, R., PEACOCK, W. Fall foliar sprays prevent boron-deficiency symptoms in grapes. **California agriculture**, v. 60, n. 2, p. 100-103, 2006.

CONDE, C., SILVA, P., FONTES, N., Biochemical changes throughout grape berry development and fruit and wine quality, **Food**, v. 1, n. 1, p. 1–22, 2007.

DE BELIE, Nele *et al.* Influence of ripening and turgor on the tensile properties of pears: A microscopic study of cellular and tissue changes. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, v. 125, n. 3, p. 350–356, 2000.

DONG, T., XIA, R., XIAO, Z., *et al.* Effect of pre-harvest application of calcium and boron on dietary fibre, hydrolases and ultrastructure in “Cara Cara” navel orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck) fruit, **Scientia Horticulturae**, v. 121, n. 3, p. 272–277, 2009.

ESCOBAL, A.; IRIONDO, C.; LABORRA, C.; ELEJALDE, E.; GONZALEZ, I. Determination of acids and volatile compounds in red Txakoli wine by high-performance liquid chromatography and gas chromatography. **Journal of chromatography A**, v. 823, n. 1-2, p. 349-354, 1998.

FALCÃO, L. Caracterização analítica e sensorial de vinhos Cabernet Sauvignon de diferentes altitudes de Santa Catarina Caracterização analítica e sensorial de vinhos Cabernet Sauvignon de diferentes altitudes de Santa Catarina. p. 150, 2007.

FERNÁNDEZ, V., SOTIROPOULOS, T., BROWN, P. Foliar Fertilization: Scientific Principles and Field Practices, first ed. **IFA**, Paris, France, 2013.

FRÁGUAS, J. C.; SILVA, D. J. Nutrição e adubação da videira em regiões Tropicais. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 19, n. 194, p. 70-75, 1998.

GOMES, T. M., MAZON, L. F., PANCERI, C. P., P., Machado, B. D., Brighenti, A., Burin, V. M., & Bordignon-Luiz, M. T. "Changes in vineyard productive attributes and phytochemical composition of sauvignon blanc grape and wine induced by the application of silicon and calcium", **Journal of the Science of Food and Agriculture**, n.6, 2020.

GOLDBACH H E, BLASER-GRILL J, LINDEMANN N, PORZELT M, HORMANN C, LUPP B and GESSNER B Influence of boron on net proton release and its relation to other metabolic process. **Current Topics Plant Biochemistry Physiol.** v. 10, p. 195–220, 1991.

GOULAO, Luis F.; OLIVEIRA, Cristina M. Cell wall modifications during fruit ripening: when a fruit is not the fruit. **Trends in Food Science and Technology**, v. 19, n. 1, p. 4–25, 2008.

GUPTA, K., DEY, A., GUPTA, B. "Plant polyamines in abiotic stress responses", **Acta Physiologiae Plantarum**, v. 35, n. 7, p. 2015–2036, 2013.

HILBERT, G., SOYER, J. P., MOLOT, C., GIRAUDON, J., MILIN, S., GAUDILLERE, J. P. Effects of nitrogen supply on must quality and anthocyanin accumulation in berries of cv. Merlot. **Vitis**, v. 42, p. 69–76, 2003.

HUANG, Xu Ming e HUANG, Hui Bai. Early post-veraison growth in grapes: Evidence for a two-step mode of berry enlargement. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 7, n. 3, p. 132–136, 2001.

ISHII, T., MATSUNAGA, T., HAYASHI, N. "Formation of rhamnogalacturonan II-borate dimer in pectin determines cell wall thickness of pumpkin tissue", **Plant Physiology**, v. 126, n. 4, p. 1698–1705, 2001.

JACKSON, R.S. Wine Science: Principle and Application, **California: Academic Press, Plant Disease**, v. 87, n. 11, p. 1384–1389, 2003.

KENNEDY, J. A. MATTHEWS, M.A.; WATERHOUSE, A.L. Effect of Maturity and Vinea Water Status on Grape Skin and Wine Flavonoids. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 53, n. 4, p. 268-274, 2002.

KHALIFA, R. K. M.; OMAIMA, M. H.; ABD-EL- KHAIR, H. Influence of foliar spraying with boron and calcium on productivity, fruit quality, nutritional status and controlling of blossom end rot disease of Anna apple trees. **World Journal of Agricultural Sciences**, v. 5, p. 237-249, 2009.

KHAYYAT, M. e colab. Effect of nitrogen, boron, potassium and zinc sprays on yield and fruit quality of date palm. **American-Eurasian Journal Agriculture Environmental Sciences**, v. 2, p. 289-296, 2007.

KOBAYASHI, M., MATOH, T. and AZUMA, J. Two chains of rham- nogalacturonan II are cross-linked by borate-diol ester bonds in higher plant cell walls. **Plant Physiology**, v. 110, p. 1017–1020, 1996.

KOK D and CELIK S, Determination of characteristics of grape berry skin in some table grape cultivars (*V. vinifera* L.). **Journal of Agronomy**, v. 3, p. 141–146, 2004.

KOK, D.; BAL, E. Physical and Biochemical Properties of cv. Michele Palieri Table Grape (*V. vinifera* L.) in Relation to Various Doses of Foliar Applications of Oak and Boron. **Erwerbs-Obstbau**, v. 61, n.1, p. 1-7, 2019.

LANG, C.; MERKT, N.; ZÖRB, C. Different nitrogen (N) forms affect responses to N form and N supply of rootstocks and grafted grapevines. **Plant Science**, v. 277, n. June, p. 311–321, 2018.

LE MOIGNE, M.; MAURY, C.; BERTRAND, D.; JOURJON, F. Sensory and instrumental characterisation of Cabernet Franc grapes according to ripening stages and growing location. **Food Quality and Preference**, v. 19, n. 2, p. 220-231, 2008.

LETAIEF, H. e ROLLE, L. e GERBI, V. Mechanical behavior of winegrapes under compression tests. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 59, n. 3, p. 323–329, 2008.

LIU, X. *et al.* Changes in textural properties and anthocyanins content of wine grape during maturation. **Food Science**. v. 36, p. 105–109, 2015.

MASHAALLAH HOSSEINI, S., AMINI, Z. "Yield and yield components of white bean (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivars affected by boric acid rates and methods of application", **Journal of Plant Nutrition**, v. 42, n. 11–12, p. 1378–1385, 2019.

MAY, P. Flowering and Fruitset in Grapevines. **Lythrum Press**. 2004.

MOTA, R. V.; REGINA, M. A.; AMORIM, D. A.; FÁVERO, A. C. Fatores que afetam a maturação e a qualidade da uva para vinificação. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 27, n. 234, p. 56-64, 2006.

NUNAN, K. J., SIMS, I. M., BACIC, A., *et al.* "Changes in cell wall composition during ripening of grape berries", **Plant Physiology**, v. 118, n. 3, p. 783–792, 1998.

OFFICE INTERNATIONAL DE LA VIGNE; DU VIN. Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts: édition officielle, juin 1990. **OIV**, 1990.

O'NEILL, M.A., WARRENFELTZ, D., KATES, K., *et al.* Rhamnogalacturonan - II, a pectic polysaccharide in the walls of growing plant cell, forms a dimer that is covalently cross - linked by a borate ester — *in vitro* conditions for the formation and hydrolysis of the dimer . **Journal of Biological Chemistry**, v. 271, p. 22923 – 22930, 1996.

ORTEGA-REGULES, A., ROMERO-CASCALES, I., ROS-GARCÍA, J.M., LO' PEZ-ROCA, J.M. & GO' MEZ-PLAZA, E. A first approach towards the relationship between grape skin cell-wall composition and anthocyanin extractability. **Analytica Chimica Acta**, v. 563, p. 26–32, 2006.

ORTEGA-REGULES, A., ROS-GARCÍA, J. M., BAUTISTA-ORTÍN, 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**, v. 428, p. 420–428, 2008.

RIBÉREAU-GAYON, P.; DUBORDIEU D.; DONÈCHE B.; LONVAUD A. Handbook of Enology – vol. 2: The chemistry of wine: stabilization and treatments. **Wiley & Sons, West Sussex, UK**, 2006.

RIZZON, L. A.; ZANUZ, M. C.; MIELE, A. Evolução da acidez durante a vinificação de uvas tintas de três regiões vitícolas do Rio Grande do Sul. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, n. 18, v. 2, 1998.

ROSLI, H. G., CIVELLO, P. M., MARTÍNEZ, G. A. Changes in cell wall composition of three *Fragaria x ananassa* cultivars with different softening rate during ripening. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 42, n. 10, p. 823–831., 2004.

SEGADE, S. R. *et al.* Possible use of texture characteristics of winegrapes as markers for zoning and their relationship with anthocyanin extractability index. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, n. 2, p. 386–394, 2011.

SHABAN, A. E. A., EL-MOTAIUM, R. A., BADAWY, S. H., *et al.* "Response of mango tree nutritional status and biochemical constituents to boron and nitrogen fertilization", **Journal of Plant Nutrition**, v. 42, n. 20, p. 2784–2793, 2019.

SHIREEN, F., NAWAZ, M. A., CHEN, C., *et al.* "Boron: Functions and approaches to enhance its availability in plants for sustainable agriculture", **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 7, p. 95–98, 2018.

SHORROCKS, V.M. e NICHOLSON, D.D. The Influence of Boron Deficiency on Fruit Quality. **Symposium on Mineral Nutrition and Fruit Quality of Temperate Zone Fruit Trees 92** , p. 103-110, 1980.

SINGH, R. S.; RAM, Sant. Studies on the use of plant growth substances for fruit retention in mango cv. Dashehari. **Indian Journal of Horticulture**, v. 40, n. 3/4, p. 188, 1983.

Singh, M., Batra, V. K., Bhatia, A. K., Singh, V., & Arora, S. K. Response of foliar application of micronutrients on tomato variety hisar Arun. **Journal of Vegetable Science**, v. 30, n. 2, p. 182-184, 2003.

SINGH, H. M.; TIWARI, J. K. Impact of micronutrient spray on growth, yield and quality of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill). **Hort Flora Research Spectrum**, v. 2, n. 1, p. 87– 89, 2013.

SOTOMAYOR, C.; NORAMBUENA, P.; RUIZ, R. Boron dynamics related to fruit growth and seed production in kiwifruit (*Actinidia deliciosa*, cv. Hayward). **Ciencia e investigación agraria**, v. 37, n. 1, p. 133–141, 2010.

TADAYON, M. S.; MOAFPOURIAN, G. Effects of Exogenous epi-brassinolid, zinc and boron foliar nutrition on fruit development and ripening of grape (*Vitis vinifera* L. clv. 'Khalili'). **Scientia Horticulturae**, v. 244, n. 17, p. 94–101, 2019.

TARIQ, M., SHARIF, M., SHAH, Z., KHAN, R., 2007. Effect of foliar application of micro- nutrients on the yield and quality of sweet orange (*Citrus sinensis* L.). **Pak. J. Biology Science**. v. 10, p. 1823–1828.

THOMAS, T. R. e SHACKEL, K. A. e MATTHEWS, M. A. Mesocarp cell turgor in *Vitis vinifera* L. berries throughout development and its relation to firmness, growth, and the onset of ripening. **Planta**, v. 228, n. 6, p. 1067–1076, 2008.

TONIETTO, J.; MANDELLI, F.; Uvas para processamento em regiões de clima temperado. **Embrapa Uva e Vinho**, ISSN 1678-8761 Versão Eletrônica, Julho de 2003.

USENIK, V.; KASTELEC, D.; ŠTAMPAR, F. Physicochemical changes of sweet cherry fruits related to application of gibberellic acid. **Food Chemistry**, v. 90, n. 4, p. 663–671, 2005.

VERNHET, A., PELLERIN, P., PRIEUR, C., OSMIANSKI, J.; MOUTOUNET, M. Charge properties of some grape and wine polysaccharide and polyphenolic fractions. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 47, p. 25–30, 1996.

VILANOVA, M., FANDIÑO, M., FRUTOS-PUERTO, S.,; CANCELA, J. J. Assessment ferti- gation effects on chemical composition of *Vitis vinifera* L. cv. Albariño. **Food Chemistry**, v. 278, n. 18, p. 636–643, 2019

WATERHOUSE, A.T., Determination of Total Phenolics. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**. v.II.1(8), 2002.

WESTMARK, P.R., GARDINER, S.J., SMITH, B.D., Selective monosaccharide transport through lipid bilayers using boronic acid carriers. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, v.118, p.11093–11100, 1996.

Will, S., Eichert, T., Fernández, V., Möhring, J., Müller, T., & Römheld, V. Absorption and mobility of foliar-applied boron in soybean as affected by plant boron status and application as a polyol complex. **Plant and Soil**, v. 344, n. 1, p. 283–293, 2011.

Zhou, G. F., Peng, S. A., Liu, Y. Z., Wei, Q. J., Han, J., & Islam, M. Z. The physiological and nutritional responses of seven different citrus rootstock seedlings to boron deficiency. **Trees**, v. 28, p. 295–307, 2014.

ZHANG, Q., BROWN, P. H. "Distribution and transport of foliar applied zinc in pistachio", **Journal of the American Society for Horticultural Science**, v. 124, n. 4, p. 433–436, 1999.

CAPÍTULO 3
APLICAÇÃO DE BORO NO CACHO DA UVA: EFEITO NO PERFIL
FENÓLICO E ELEMENTAR DA UVA E DO VINHO

RESUMO

Dentre os micronutrientes presentes nos frutos pode-se destacar o boro, que é um dos elementos mais importantes para o desenvolvimento dos frutos. Assim, a adição deste micronutrientes nas uvas pode influenciar a composição química e qualidade do vinho. Este estudo teve como objetivo avaliar os efeitos de diferentes concentrações de boro, aplicados diretamente no cacho das uvas, sobre as características fitoquímicas de uvas Merlot e seus respectivos vinhos. Foram aplicadas diferentes concentrações de boro no cacho das uvas durante o ciclo fenológico, e uma amostra foi mantida como controle (sem aplicação de boro), nas safras 2018 e 2019. Todas as amostras de uvas foram submetidas ao mesmo processo de microvinificação. As uvas e os vinhos foram analisados quanto à composição fenólica e elementar através de análises de cromatografia líquida de alta eficiência e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, respectivamente. Análises histológicas por microscopia óptica foram realizadas nas cascas das uvas a fim de identificar polifenóis na estrutura celular. Foi possível observar influência significativa ($p < 0,05$) na concentração de polifenóis e minerais nas uvas que receberam a aplicação de boro quando comparado a amostra controle. A adição de boro acarretou no aumento do teor de antocianinas e flavonóis das uvas e também influenciou a concentração de *trans*-resveratrol nos vinhos quando comparados com as amostras sem adição de boro, nas duas safras estudadas. O teor de boro quantificado nas uvas e nos vinhos apresentou relação direta com a concentração deste micronutriente adicionado diretamente no cacho da uva. As análises histológicas da casca da uva demonstraram um aumento na distribuição de polifenóis no tecido celular das uvas tratadas com diferentes concentrações de boro quando comparadas as amostras do controle. A análise de componentes principais apresentou clara separação das amostras de uvas de acordo com a concentração de boro aplicada no cacho. Os resultados indicam que o tratamento com boro influenciou na composição das uvas tornando o boro uma ferramenta viável no manejo do vinhedo visando a obtenção de vinhos de qualidade.

Palavras-chave: Micronutriente. Composição fitoquímica. Vinho. Merlot.

1 INTRODUÇÃO

As uvas são uma das fontes mais importantes de compostos fenólicos quando comparadas a outros vegetais. Os compostos fenólicos são metabólitos secundários que têm grande importância no metabolismo das plantas, nas uvas os polifenóis desempenham um papel importante nas suas características organolépticas e contribuem significativamente para as propriedades sensoriais dos vinhos, principalmente cor, adstringência e amargor (GONZALO-DIAGO; DIZY; FERNÁNDEZ-ZURBANO, 2014). Os polifenóis presentes nas uvas são principalmente flavonoides, estilbenos e ácidos fenólicos, os quais se destacam pela sua ação biológica e propriedades antioxidantes relacionadas aos efeitos cardioprotetor e antitumoral assim como atuam na prevenção de doenças neurodegenerativas (GUIMIENNA; LASIK; CZARNECKI, 2011; TOALDO *et al.*, 2016; COSTA *et al.*, 2017). Nos vinhos, a presença dos compostos fenólicos também está relacionada a sua participação nas reações de polimerização, condensação e copigmentação que ocorrem durante o período de armazenamento e envelhecimento do vinho (PEZZUNTO, 2008; PUÉRTOLAS *et al.*, 2010).

Além dos polifenóis, a presença de multi-elementos em uvas e vinhos são importante parâmetro de qualidade e sua composição e concentração refletem as características de absorção e transpiração da videira, sendo influenciadas pela espécie e variedade de uva, região de cultivo e solo, clima assim como com a aplicação de tratamentos fitossanitários (JACKSON, 2008). Pesquisadores afirmam que a composição de minerais fornece informações sobre a origem da uva, assim como da autenticidade do vinho (GALGANO *et al.*, 2008; PANEQUE *et al.*, 2010).

As relações entre práticas agrônômicas e resposta fisiológica das plantas regulam não apenas o rendimento das culturas, mas também a composição química dos frutos, devido ao metabolismo primário e secundário (BELL; HENSCHKE, 2005). Há interesse científico crescente na busca de estratégias relacionadas as práticas vitícolas que influenciem na melhora da qualidade da uva assim como na sua composição química (PÉREZ-LAMELA *et al.*, 2007). Uma alternativa que vem sendo utilizada em diferentes frutos é a aplicação de micronutrientes, pois pesquisas demonstram que a demanda por nutrientes pelas plantas durante o desenvolvimento dos frutos é alta, e nem sempre a disponibilidade no solo é suficiente (JACKSON, 2008; JONES *et al.*, 2009). Pesquisadores observaram que a aplicação de micronutrientes como ferro, silício e cálcio

nas uvas, podem aumentar a composição fenólica desses frutos (SHI *et al.*, 2019; GOMES *et al.*, 2020).

Dentre os micronutrientes presentes nos frutos pode-se destacar o boro, que é um dos elementos mais importantes para o desenvolvimento dos frutos. A presença de boro nas plantas desempenha importantes funções, pois está diretamente envolvido na via metabólica dos fenilpropanóides, uma das principais vias para a síntese de polifenóis assim como pode participar como um regulador do metabolismo do fenol (KARIOTI *et al.*, 2006; ZHOU *et al.*, 2014). Na videira, o boro é um nutriente essencial para o crescimento e desenvolvimento da uva, e sua deficiência pode acarretar em baixa polinização e frutificação, podendo ocorrer dessecação parcial ou total dos cachos e necrose nas bagas, tanto na parte interna como externa (CHRISTENSEN *et al.*, 1978). O boro também participa da formação da parede celular e, em plantas deficientes, há o rápido endurecimento da parede, o que não permite o aumento do volume da célula, resultando em uvas de tamanhos pequenos e não uniformes (FREGONI, 1980).

Nos últimos anos, foram realizados alguns estudos sobre o efeito da aplicação de boro na videira quanto as variáveis de rendimento e produtividade (CHRISTENSEN *et al.*, 2006; EKBIC *et al.*, 2018; SAWATHI *et al.*, 2019; TADAYON *et al.*, 2019). No entanto, não há estudos na literatura até o momento sobre o efeito da aplicação exógena de boro em relação a concentração de metabólitos secundários como os polifenóis e na composição elementar da uva e do vinho.

A aplicação de micronutrientes nas plantas é realizada tradicionalmente pela sua adição direta no solo, e com absorção pelas raízes. No entanto, os problemas atuais de poluição decorrentes do uso excessivos de fertilizantes no solo levaram ao surgimento de novas técnicas para disponibilizar elementos para as plantas, que permitem aplicações mais precisas e eficazes. Uma dessas técnicas é a fertilização foliar, que oferece vantagens consideráveis, podendo evitar ou minimizar alguns dos problemas associados à fertilização tradicional do solo (LASA *et al.*, 2012). Entretanto, alguns autores afirmam que é difícil prever a resposta das plantas à aplicação foliar, uma vez que a sua eficácia é afetada por diversos fatores, como por exemplo, o período de maior demanda de nutrientes nas plantas, a restrição de nutrientes do solo que limita a absorção dos nutrientes aplicados e a imobilidade de alguns elementos como o boro e o zinco (VASCONCELOS *et al.*, 2008; JONES *et al.*, 2009; FERNÁNDEZ; EICHERT, 2009; FERNÁNDEZ *et al.*, 2013).

Diante disso, surge o interesse em avaliar outras técnicas de aplicação de nutrientes como a aplicação direta no fruto durante a etapa de desenvolvimento, como uma ferramenta alternativa ou complementar a aplicação tradicional. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da aplicação de diferentes concentrações de boro diretamente no cacho de uva na composição fenólica e elementar das uvas dos vinhos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 REAGENTES QUÍMICOS

Os compostos fenólicos individuais foram obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Todos os reagentes apresentaram pureza maior que 95%. Acetonitrila e metanol de grau HPLC foram obtidos da Merck (Darmstadt, Germany) e os outros reagentes apresentavam grau analítico. Foi utilizada água ultrapura (Milli-Q) obtida através do sistema de purificação Millipore (Bedford, MA). Todos os solventes utilizados como fase móvel foram previamente filtrados em membrana com poros de 0,45 µm (Millipore) e degaseificados antes do uso. As soluções de multielementos ICP III foram obtidas da Perkin Elmer (Norwalk, EUA).

2.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O estudo foi realizado em um vinhedo situado em latitude 28°16'30"S, longitude 49°56'09"W e altitude 1.400 metros acima do nível do mar, localizados na cidade de São Joaquim, Brasil. O vinhedo da variedade Merlot (*Vitis vinifera*) foi implantado em 2006, porta enxerto Paulsen 1103, com espaçamento de plantio de 3,0 x 1,5 metros e sistema de sustentação em espaldeira. O experimento foi realizado utilizando delineamento de blocos ao acaso, com três repetições e três plantas por parcela.

A fonte de boro utilizada neste estudo foi o ácido bórico (Stoller Boro®, São Paulo, Brasil). Foram realizadas aplicações através da aspersão de uma solução de ácido bórico diretamente nos cachos, até o ponto de escoamento, nos seguintes estádios fenológicos: final da floração, grão chumbinho, grão ervilha, mudança de cor das bagas e 15 dias antes da colheita. O experimento consistiu na aplicação de diferentes concentrações (0, 1, 2, 4 e 8 mL/L) de boro, designadas como amostra controle e B1, B2, B4 e B8, respectivamente. O experimento foi realizado em duas safras, 2018 e 2019.

As uvas Merlot, colhidas na safra de 2018 e 2019, foram amostradas em cinco cachos inteiros por tratamento sendo as bagas mantidas com pedicelos, congeladas (-20 °C), acondicionadas em caixas térmicas e transportadas para o laboratório de Bioquímica de Alimentos, no Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, na Universidade Federal de Santa Catarina.

Após atingir a maturação tecnológica as uvas de cada tratamento foram transportadas para o laboratório de microvinificação do Instituto Federal de Santa Catarina, Câmpus Urupema, para a elaboração dos vinhos. Primeiramente as uvas foram selecionadas, desengaçadas e esmagadas utilizando uma desengaçadeira horizontal (JLS®-Brasil). Os mostos de cada tratamento foram acondicionados em tanques e adicionados de leveduras selecionadas *Saccharomyces cerevisiae* (0,25 g/L, Zymaflore FX10 Vin Rouge®, Laffort – Bordeaux, França) para a realização da fermentação alcoólica. A fermentação alcoólica foi realizada em condições controladas de temperatura (20 ± 1 °C), e monitorada diariamente pela medida da densidade. Ao final da fermentação alcoólica os vinhos foram descubados utilizando uma prensa vertical (JLS®-Brasil), e o anidrido sulfuroso livre (SO₂) foi corrigido para 30 mg/L utilizando metabissulfito de potássio. Em seguida os vinhos foram estabilizados a frio (0 °C por 15 dias), clarificados utilizando bentonita (Fort Benton, EVER BRASIL IND. E COM. LTDA) (0,3 g/L) e engarrafados. A vinificação de cada tratamento foi realizada em triplicata, nas safras 2018 e 2019. Os vinhos de cada tratamento foram mantidos em posição horizontal sob temperatura controlada durante 4 meses para posterior realização das análises químicas.

2.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Para a realização das análises físico-químicas das uvas foram utilizadas 30 bagas (para cada tratamento e amostra controle), esmagadas manualmente para a obtenção do mosto. Foram determinados o pH (pH meter 220 MP Mettler-Toledo), sólido solúvel total (SST) (°Brix), acidez total (g/100mL de ácido tartárico) e índice de maturação (SST/acidez total). Os vinhos foram analisados quanto aos parâmetros enológicos: pH, acidez total titulável (g/L de ácido tartárico), teor alcoólico (%vol.) (ebuliometria), anidrido sulfuroso livre (mg/L) e anidrido sulfuroso total (mg/L) (OIV, 2016).

2.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu®), composto por uma bomba de alta pressão modelo LC-20AT, desgaseificador modelo DGU-20A5, forno para coluna modelo CTO-20A e injetor manual (20 µL), controlador de sistema modelo CBM-20A, e software LCsolutions® versão 1.21. As separações dos analitos foram realizadas em coluna de fase reversa C18

(modelo Shim-pack Shimadzu®) (4,6 mm x 250 mm, 5µm de tamanho de partícula). A detecção dos compostos foi realizada através do detector de arranjo de fotodiodos (DAD) (modelo SPDM20A; Shimadzu®).

Para a realização das análises cromatográficas, as uvas foram liofilizadas em liofilizador de bancada (Modelo TERRONI LS3000D). Após este processo as amostras foram trituradas até a obtenção de um pó fino e armazenados em frascos âmbar a -20 °C até o momento das análises. A extração dos compostos fenólicos foi realizada de acordo com método descrito por Burin *et al.* (2014) com modificações, foi utilizado 1g de amostra e 10 mL de solvente extrator metanol:água (80:20 v/v) acidificados com solução de HCl a 0,1% (v/v). A extração foi realizada sob agitação mecânica em vortex por 3 minutos. As amostras foram centrifugadas a 4.000 rpm por 5 minutos, o sobrenadante foi coletado e realizado a rotaevaporação do solvente extrator. Para injeção no sistema cromatográfico, as amostras secas foram ressuspensas em solução de metanol:água (1:1 v/v) e filtradas em membrana PTFE de 0,45 µm. Os vinhos provenientes das amostras de uva tratadas com diferentes concentrações de boro e uva sem adição de boro (controle) foram codificados como: Vb1, Vb2, Vb4, Vb8 e Controle. Para a realização das análises os vinhos foram submetidos a extração líquido-líquido de acordo com Burin *et al.* (2014), onde 5 mL de amostra foi extraída duas vezes com 10 mL de acetato de etila durante 3 minutos. As fases orgânicas foram unidas e evaporadas em rota-evaporador e posteriormente ressuspensa em 3 mL de uma solução de metanol:água (1:1 v/v), filtradas em membrana PTFE de 0,45 mm e injetados no sistema cromatográfico.

A identificação e quantificação dos compostos foi realizada por comparação dos tempos de retenção dos respectivos padrões e através de curva de calibração construída por adição de padrão na matriz. Todas as análises cromatográficas foram realizadas em triplicata e os resultados foram expressos em mg/100g de casca (peso seco) para as amostras de uva e mg/L para as amostras de vinho.

2.4.1 Polifenóis individuais

Os ácidos hidroxibenzoicos (ácidos gálico, protocateico, vanílico, siríngico e elágico) foram determinados utilizando o método descrito por Burin *et al.* (2014). Como solvente para fase móvel A foi utilizado água:ácido acético (98:2 v/v) e solvente para a fase móvel B foi composto de 20 % do solvente A e 80 % de acetonitrila. Os compostos foram eluídos utilizando um gradiente linear: 0-30 % solvente B por 35 minutos, de 30-

60 % de B por 5 minutos, 60 % de B durante 2 minutos, 60-0 % B por 5 minutos e 0 % B por 3 minutos para condicionamento da coluna. O fluxo utilizado foi de 1,2 mL/min. Os compostos foram quantificados em 280 nm.

Os demais compostos fenólicos (tirosol, catequina, epicatequina, ácido cafeico, ácido ferúlico, ácido *p*-cumárico, ácido *trans*-caftárico, campferol, miricetina, quercetina e *trans*-resveratrol) foram quantificados de acordo com Burin *et al.* (2014) com modificações. Como solvente para fase móvel A utilizou-se água:ácido acético (98:2 v/v) e como solvente para fase móvel B água:ácido acético:acetonitrila (58:2:40 v/v/v). As condições do gradiente de eluição foram: 0-80 % solvente B por 55 minutos, de 80-100 % de B por 15 minutos, retornando em 0 % de solvente B durante 5 minutos. O fluxo utilizado foi de 0,9 mL/min. Para a quantificação do tirosol, catequina e epicatequina utilizou-se comprimento de onda em 280 nm, para os ácidos cafeico, caftárico, *p*-cumárico e ferúlico a quantificação ocorreu em 320 nm, miricetina, quercetina e campferol foram quantificados em 360 nm e o *trans*-resveratrol em 306 nm.

2.4.2 Antocianinas monoméricas

As antocianinas monoglicosídeos (malvidina, cianidina, delphinidina e peonidina-3-glicosídeo) foram determinadas de acordo com o método descrito por Revilla *et al.* (1999). A fase móvel A foi constituída de água: ácido fórmico (90:10 v/v) e fase móvel B de água: metanol: ácido fórmico (45:45:10 v/v/v). O modo de eluição em gradiente foi realizado a uma concentração de solvente B de 35-95% durante 20 minutos, de 95-100% por 5 minutos, mantendo a concentração de 100% por mais 5 minutos, com fluxo de 0,8 mL/min. A detecção dos compostos foi determinada no comprimento de onda de 520 nm.

2.5 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR

A análise elementar das amostras de uvas tradas com boro (B1, B2, B4, B8) e amostra sem adição de boro (Controle) e para os respectivos vinhos (Vb1, Vb2, Vb4, Vb8 e Controle) foi realizada de acordo com Millour *et al.* (2011). As amostras foram pré-tratadas por digestão assistida por micro-ondas utilizando uma estação MLS 1200 Mega com vasos de PTFE fechados (Milestone, Itália). Foi utilizado um espectrômetro de massa de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), Perkin Elmer SCIEX, modelo ELAN 6000 (Thornhill, Canada), acoplado a um nebulizador de fluxo cruzado e uma câmara de

pulverização Scott. O argônio (99,996%) (White Martins, Brasil) foi utilizado como gás carreador de plasma e aerossol. Os parâmetros operacionais foram: modo de lente automática, vazão de gás principal de 1,5 L/min, nebulizador 1,0 L/min, modo de medição de salto de pico, tensão do detector de 1250 V (pulso) e -2287 V (analógica), tempo de permanência de 50 ms, tempo morto de 55ns, 50 varreduras por leitura, 1 leitura por réplica. Os elementos foram analisados em triplicata através do monitoramento dos isótopos ^{138}Ba , ^{63}Cu , ^{57}Fe , ^{60}Ni , ^{208}Pb , ^{75}As , ^{66}Zn , ^{10}B , ^{50}Co e ^{111}Cd e os resultados foram expressos em $\mu\text{g}/\text{kg}$ para as amostras de uva (peso fresco) e $\mu\text{g}/\text{L}$ para as amostras de vinho.

2.6 ANÁLISE HISTOLÓGICA DA CASCA DA UVA

Amostras de casca das uvas foram preparadas para visualização por microscopia óptica, conforme descrito por Amrani Joutei, Glories e Mercier (1994) com modificações. Pedacos de casca (2 mm) foram cortados do tecido vascular e fixados em solução de glutaraldeído 2,5% (v/v) (pH 7,2) por 24 horas. Posteriormente, as amostras foram lavadas várias vezes em tampão fosfato de sódio 0,1 mol/L (pH 7,2). Após desidratação através de uma série de gradientes de etanol (30, 50, 70, 90 e 100 % (v/v)) (30 min cada) e diafanização em xilol (50, 100% (v/v)) (60 min cada), os tecidos foram incluídos em parafina. Seções ultrafinas foram cortadas e as amostras foram coradas de acordo com Johansen (1940), utilizando cloreto férrico III, para visualização dos compostos fenólicos. Os compostos fenólicos complexam o Fe^{3+} , formando complexos cuja coloração pode variar do marrom a negro. Os tecidos foram visualizados por microscopia óptica, microimagens foram tiradas e analisadas usando o software CorelDRAW (Corel, 2017).

2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística foi realizada utilizando o software Statistica versão 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, EUA). Os dados foram submetidos à análise de variância e a significância foi avaliada pelo teste Tukey HSD ($p < 0,05$). Análise de componentes principais também foi aplicada. Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos em média \pm desvio padrão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PARÂMETROS CLÁSSICOS DA UVA E DO VINHO

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises físico-químicas das uvas Merlot tratadas com diferentes concentrações de boro, no momento da colheita, nas safras 2018 e 2019. Pode-se observar que as uvas com aplicação de boro e amostra controle apresentaram resultados semelhantes quanto ao teor de sólidos solúveis, pH e acidez total, nas duas safras avaliadas. Estes resultados estão de acordo com a literatura para uvas viníferas cultivadas no Brasil (RIZZON; MIELE, 2002; FALCÃO *et al.*, 2007; GRIS *et al.*, 2010), assim como aquelas provenientes de outros países (MUÑOZ-ROBREDO *et al.*, 2011; LEE; STEENWERTN, 2013; CHEN *et al.*, 2020) utilizadas na elaboração de vinhos de qualidade. Assim, destaca-se que a aplicação de boro durante o ciclo fenológico não alterou a maturação tecnológica das uvas.

Tabela 1 – Parâmetros enológicos clássicos de uvas Merlot tratadas com diferentes concentrações de boro e amostra controle, safra 2018 e 2019.

Parâmetro	Controle	B1	B2	B4	B8
	Safra 2018				
SST (°Brix)	18,40 ^{ab} ±0,20	18,87 ^c ±0,12	18,47 ^b ±0,12	19,13 ^c ±0,12	18,07 ^a ±0,12
pH	3,29 ^a ±0,01	3,33 ^b ±0,01	3,36 ^c ±0,01	3,37 ^c ±0,01	3,32 ^b ±0,01
Acidez Total (mg/100mL)	0,87 ^{bc} ± 0,01	0,84 ^{ab} ± 0,01	0,82 ^a ± 0,01	0,88 ^c ± 0,00	0,86 ^{bc} ± 0,02
Índice de Maturação	21,52 ^{ab} ± 0,22	22,80 ^d ± 0,19	22,66 ^{cd} ± 0,23	22,06 ^{bc} ± 0,21	21,32 ^a ± 0,40
Safra 2019					
SST (° Brix)	19,47 ^{bc} ±0,31	18,13 ^a ±0,23	19,87 ^c ±0,23	19,33 ^{bc} ±0,31	18,94 ^{ab} ±0,42
pH	3,10 ^a ±0,02	3,09 ^a ±0,02	3,09 ^a ±0,02	3,12 ^a ±0,02	3,10 ^a ±0,01
Acidez Total (mg/100mL)	1,06 ^b ± 0,02	1,06 ^b ± 0,01	0,98 ^a ± 0,01	1,01 ^{ab} ± 0,00	0,99 ^a ± 0,03
Índice de Maturação	18,68 ^{ab} ± 0,62	17,39 ^d ± 0,13	20,54 ^{cd} ± 0,38	19,43 ^{bc} ± 0,33	19,28 ^a ± 0,39

Resultados dos valores médios ± desvio padrão (n=3). Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa (p<0,05) entre as amostras. Controle (sem aplicação de boro); B1 (1,0 mL/L de ácido bórico); B2 (2,0 mL/L de ácido bórico); B4 (4,0 mL/L de ácido bórico); B8 (8,0 mL/L de ácido bórico).

A Tabela 2 apresenta os resultados dos parâmetros enológicos dos vinhos elaborados a partir de uvas Merlot tratadas com diferentes concentrações de boro. Pode-se observar que em ambas as safras os vinhos provenientes das uvas tratadas com boro apresentaram aumento no teor alcoólico quando comparados a amostra controle. Os valores de álcool determinados para todos os vinhos estão de acordo com o permitido pela

legislação brasileira para a classificação de vinhos finos (BRASIL, 2018). Gomes *et al.* (2020) também observaram que a aplicação de minerais como silício e cálcio na videira influenciou o teor alcoólico dos vinhos Sauvignon Blanc. Os valores de pH e acidez total, que são parâmetros de qualidade que influenciam nas características sensoriais do vinho, estão de acordo com os reportados pela literatura (BINDON *et al.*, 2013; PORTU *et al.*, 2016; GIACOSA *et al.*, 2019). A concentração de anidrido sulfuroso livre e total quantificadas nos vinhos também está de acordo com a legislação de padrões de identidade e qualidade para vinhos brasileiros (BRASIL, 2018).

Tabela 2 - Parâmetros enológicos clássicos de vinho elaborados com uvas Merlot tratadas com diferentes concentrações de boro e amostra controle, safra 2018 e 2019.

Parâmetro	Controle	Vb1	Vb2	Vb4	Vb8
	Safra 2018				
Teor alcoólico (% vol.)	8,65 ^a ± 0,05	9,9 ^{bc} ± 0,10	10,05 ^{cd} ± 0,05	10,2 ^d ± 0,10	9,7 ^b ± 0,10
pH	3,15 ^a ± 0,01	3,36 ^d ± 0,01	3,31 ^c ± 0,02	3,20 ^b ± 0,01	3,18 ^{ab} ± 0,01
Acidez Total (g/L ac. tartárico)	8,68 ^b ± 0,09	8,25 ^a ± 0,04	8,22 ^a ± 0,04	7,97 ^a ± 0,13	8,22 ^a ± 0,22
Anidrido Sulfuroso Livre (mg/L)	39,85 ^c ± 1,75	30,4 ^b ± 1,60	26,9 ^a ± 0,20	29,95 ^b ± 0,15	28 ^{ab} ± 0,40
Anidrido Sulfuroso Total (mg/L)	61 ^a ± 0,20	80,85 ^c ± 2,35	58,9 ^a ± 1,30	69,69 ^b ± 0,72	66,55 ^b ± 2,55
Safra 2019					
Teor alcoólico (% vol.)	9,20 ^a ± 0,01	10,01 ^b ± 0,01	10,10 ^c ± 0,02	10,21 ^d ± 0,01	10,01 ^b ± 0,01
pH	3,13 ^a ± 0,00	3,31 ^c ± 0,01	3,21 ^b ± 0,00	3,21 ^b ± 0,01	3,19 ^b ± 0,00
Acidez Total (g/L ac. tartárico)	9,34 ^c ± 0,08	9,31 ^c ± 0,04	8,96 ^{ab} ± 0,15	8,81 ^a ± 0,08	9,11 ^{bc} ± 0,08
Anidrido Sulfuroso Livre (mg/L)	22,40 ^a ± 0,02	22,41 ^a ± 0,01	22,42 ^a ± 0,03	25,60 ^b ± 0,02	22,39 ^a ± 0,01
Anidrido Sulfuroso Total (mg/L)	35,20 ^a ± 0,01	44,82 ^c ± 0,03	48,02 ^d ± 0,03	47,67 ^d ± 0,58	42,42 ^b ± 0,03

Resultados dos valores médios ± desvio padrão (n=3). Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa (p<0,05) entre as amostras. Controle (sem aplicação de boro); B1 (1,0 mL/L de ácido bórico); B2 (2,0 mL/L de ácido bórico); B4 (4,0 mL/L de ácido bórico); B8 (8,0 mL/L de ácido bórico).

3.2 EFEITO DA APLICAÇÃO DE BORO NA COMPOSIÇÃO FENÓLICA DAS UVAS E VINHOS

As Tabelas 3 e 4 demonstram os resultados obtidos para o teor dos compostos fenólicos individuais determinados nas amostras de uvas tratadas com diferentes concentrações de boro e amostra controle e seus respectivos vinhos, nas duas safras avaliadas neste estudo.

Tabela 3 – Compostos fenólicos individuais da uva Merlot após aplicação de diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.

Polifenóis	Safrá 2018					Safrá 2019				
	Controle	B1	B2	B4	B8	Controle	B1	B2	B4	B8
<i>Ácidos hidroxibenzoicos</i>										
Gálico	0,40 ^{abc} ± 0,11	0,17 ^a ± 0,00	0,24 ^{ab} ± 0,06	0,43 ^{bc} ± 0,17	0,63 ^c ± 0,01	0,74 ^c ± 0,01	0,80 ^d ± 0,02	0,43 ^a ± 0,01	0,50 ^b ± 0,01	0,49 ^b ± 0,01
Protocateico	0,92 ^d ± 0,01	0,43 ^c ± 0,01	0,99 ^d ± 0,08	0,26 ^b ± 0,04	0,09 ^a ± 0,01	0,44 ^b ± 0,02	0,44 ^b ± 0,05	0,28 ^a ± 0,01	0,22 ^a ± 0,01	0,25 ^a ± 0,01
Vanílico	138,53 ^d ± 3,24	51,29 ^a ± 0,16	177,11 ^c ± 2,85	121,15 ^c ± 0,54	92,06 ^b ± 4,43	104,45 ^b ± 0,55	51,29 ^a ± 0,16	99,16 ^b ± 0,90	134,59 ^d ± 3,62	121,54 ^c ± 2,42
Seringico	156,91 ^c ± 0,95	41,88 ^a ± 0,01	123,86 ^d ± 1,43	110,98 ^c ± 0,89	86,52 ^b ± 2,76	96,24 ^a ± 0,16	126,90 ^b ± 3,98	101,55 ^a ± 0,63	154,87 ^c ± 2,68	128,20 ^b ± 2,19
Elágico	72,53 ^b ± 9,07	38,90 ^a ± 0,06	127,23 ^c ± 1,09	69,00 ^b ± 1,38	64,80 ^b ± 5,89	94,39 ^b ± 1,78	114,32 ^d ± 5,81	85,60 ^a ± 0,66	106,67 ^c ± 0,87	85,50 ^a ± 0,24
<i>Ácidos hidroxicinâmicos</i>										
Caftárico	2,28 ^b ± 0,01	1,13 ^a ± 0,02	4,22 ^d ± 0,07	7,18 ^c ± 0,09	2,97 ^c ± 0,02	5,58 ^c ± 0,07	3,67 ^a ± 0,01	5,17 ^d ± 0,17	4,99 ^{bc} ± 0,01	4,82 ^b ± 0,01
p-cumárico	3,56 ^b ± 0,04	1,52 ^a ± 0,01	5,37 ^c ± 0,28	8,12 ^d ± 0,74	3,58 ^b ± 0,07	5,07 ^d ± 0,06	3,88 ^b ± 0,07	4,29 ^c ± 0,01	5,38 ^c ± 0,04	2,57 ^a ± 0,01
Caféico	1,71 ^b ± 0,00	0,69 ^a ± 0,00	2,72 ^c ± 0,04	3,71 ^d ± 0,12	3,39 ^d ± 0,30	4,82 ^a ± 0,11	6,85 ^d ± 0,01	5,41 ^b ± 0,01	6,20 ^c ± 0,02	7,46 ^c ± 0,01
Ferrúlico	3,09 ^b ± 0,02	0,49 ^a ± 0,02	13,35 ^c ± 0,19	15,90 ^d ± 1,65	1,46 ^{ab} ± 0,02	3,52 ^d ± 0,05	1,76 ^a ± 0,05	2,48 ^c ± 0,02	2,09 ^b ± 0,00	5,73 ^c ± 0,11
<i>Flavanóis</i>										
Catequina	1030,20 ^{bc} ± 3,41	387,97 ^a ± 1,98	1205,93 ^c ± 25,68	1921,81 ^d ± 24,56	756,66 ^b ± 21,37	753,15 ^c ± 14,55	601,78 ^a ± 5,23	671,36 ^b ± 8,96	1003,98 ^c ± 5,32	839,27 ^d ± 1,92
Epicatequina	177,01 ^b ± 3,53	53,86 ^a ± 0,11	242,24 ^c ± 17,31	332,34 ^d ± 47,68	165,26 ^b ± 0,72	147,35 ^{cd} ± 19,44	100,17 ^a ± 1,11	120,99 ^{ab} ± 1,18	162,67 ^d ± 0,17	136,26 ^{bc} ± 0,55
<i>Flavonóis</i>										
Mirecetina	7,21 ^{ab} ± 0,18	2,49 ^a ± 0,01	9,93 ^b ± 0,01	51,92 ^d ± 6,04	27,52 ^c ± 0,03	105,77 ^c ± 1,49	66,47 ^b ± 0,90	73,98 ^c ± 0,30	101,53 ^d ± 0,43	12,99 ^a ± 1,41
Quercetina	0,45 ^c ± 0,00	0,32 ^b ± 0,01	0,58 ^d ± 0,01	0,28 ^a ± 0,01	0,44 ^c ± 0,01	1,10 ^b ± 0,07	0,48 ^a ± 0,01	0,45 ^a ± 0,01	0,59 ^a ± 0,01	0,47 ^a ± 0,00
Campferol	<0,1*	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Outros</i>										
trans-resveratrol	0,10 ^a ± 0,01	0,10 ^a ± 0,00	0,14 ^b ± 0,01	0,13 ^b ± 0,00	0,10 ^a ± 0,01	0,10 ^a ± 0,08	0,06 ^a ± 0,01	0,06 ^a ± 0,00	0,08 ^a ± 0,01	0,11 ^a ± 0,00
Tirosol	<0,5*	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
<i>Antocianinas 3-monoglicosídeos</i>										
Malvidina	596,24 ^b ± 6,81	352,16 ^a ± 2,71	1079,66 ^d ± 1,05	1062,66 ^d ± 17,07	641,41 ^c ± 0,12	565,58 ^a ± 2,14	1112,36 ^c ± 7,44	873,23 ^b ± 1,65	1078,90 ^d ± 1,38	920,65 ^c ± 10,68
Delfinidina	313,99 ^c ± 0,46	123,54 ^a ± 1,55	409,98 ^c ± 1,85	394,49 ^d ± 5,32	217,60 ^b ± 0,52	259,20 ^a ± 0,90a	296,59 ^c ± 0,09	262,19 ^a ± 0,67	365,01 ^d ± 1,98	283,26 ^b ± 4,35
Cianidina	458,77 ^d ± 2,92	154,89 ^a ± 0,50	420,75 ^c ± 3,21	520,76 ^c ± 8,25	298,81 ^b ± 1,25	312,12 ^a ± 1,37	354,07 ^c ± 0,28	334,56 ^b ± 1,08	504,33 ^c ± 2,88	416,82 ^d ± 6,30
Peonidina	384,51 ^c ± 3,83	165,75 ^a ± 1,17	463,86 ^d ± 1,28	560,39 ^c ± 7,67	311,58 ^b ± 0,54	318,12 ^a ± 0,98	566,85 ^d ± 4,04	457,97 ^b ± 1,09	604,19 ^c ± 1,28	501,46 ^c ± 4,00

Resultados expresso em mg/100g de casca (peso seco); valores médios ± desvio padrão (n=3). Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa (p<0,05) entre as amostras. Controle (sem aplicação de boro); B1 (1,0 mL/L de ácido bórico); B2 (2,0 mL/L de ácido bórico); B4 (4,0 mL/L de ácido bórico); B8 (8,0 mL/L de ácido bórico).

*Valor menor que o limite de quantificação do método (LOQ).

Tabela 4 - Compostos fenólicos individuais de vinho Merlot elaborados com uvas tratadas com diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.

Polifenóis	Vinhos – 2018					Vinhos – 2019				
	Controle	Vb1	Vb2	Vb4	Vb8	Controle	Vb1	Vb2	Vb4	Vb8
<i>Ácidos hidroxibenzoicos</i>										
Gálico	25,43 ^d ± 0,07	23,47 ^c ± 0,06	22,25 ^b ± 0,18	23,25 ^c ± 0,14	10,76 ^a ± 0,09	8,00 ^a ± 0,03	9,41 ^b ± 0,18	11,56 ^c ± 0,42	8,96 ^b ± 0,01	14,39 ^d ± 0,09
Protocateico	24,74 ^d ± 0,06	26,04 ^c ± 0,05	18,07 ^a ± 0,10	24,30 ^c ± 0,00	19,35 ^b ± 19,35	11,75 ^b ± 0,00	15,03 ^c ± 0,12	8,91 ^a ± 0,28	12,19 ^b ± 0,18	19,66 ^d ± 0,53
Vanílico	4,69 ^d ± 0,02	5,12 ^c ± 0,06	3,08 ^a ± 0,03	4,07 ^c ± 0,04	3,55 ^b ± 0,01	6,37 ^b ± 0,08	17,42 ^c ± 0,12	20,72 ^d ± 0,60	17,22 ^c ± 0,65	1,41 ^a ± 0,20
Seringico	0,81 ^c ± 0,01	0,84 ^d ± 0,01	0,48 ^a ± 0,01	0,80 ^c ± 0,01	0,67 ^b ± 0,01	1,37 ^b ± 0,04	0,89 ^a ± 0,05	2,79 ^c ± 0,24	4,32 ^d ± 0,22	0,92 ^a ± 0,01
Elágico	8,73 ^c ± 0,00	7,25 ^a ± 0,20	11,21 ^d ± 0,06	8,12 ^b ± 0,02	12,55 ^c ± 0,34	13,27 ^b ± 1,07	22,76 ^c ± 0,21	22,42 ^c ± 0,01	22,72 ^c ± 0,06	8,61 ^a ± 0,00
<i>Ácidos hidroxicinâmicos</i>										
Caftárico	47,17 ^d ± 0,82	46,44 ^d ± 0,07	44,99 ^c ± 0,29	42,90 ^b ± 0,10	30,84 ^a ± 0,00	23,10 ^a ± 0,14	52,73 ^c ± 0,02	42,92 ^c ± 0,07	46,52 ^d ± 0,34	31,12 ^b ± 0,03
p-cumárico	2,29 ^b ± 0,03	2,36 ^b ± 0,01	1,77 ^a ± 0,06	1,12 ^a ± 0,89	0,77 ^a ± 0,02	0,92 ^c ± 0,01	0,89 ^c ± 0,00	1,23 ^d ± 0,01	0,67 ^b ± 0,06	0,36 ^a ± 0,00
Caféico	4,18 ^b ± 0,07	4,27 ^{bc} ± 0,03	4,28 ^c ± 0,01	4,67 ^d ± 0,03	3,14 ^a ± 0,00	2,16 ^a ± 0,01	2,79 ^c ± 0,01	3,70 ^d ± 0,04	2,37 ^b ± 0,05	4,63 ^c ± 0,02
Ferrúlico	0,61 ^c ± 0,02	0,60 ^c ± 0,01	0,49 ^b ± 0,01	0,48 ^b ± 0,00	0,39 ^a ± 0,00	0,40 ^b ± 0,00	0,37 ^a ± 0,00	0,41 ^b ± 0,01	0,35 ^a ± 0,01	0,39 ^b ± 0,00
<i>Flavanóis</i>										
Catequina	49,14 ^c ± 1,01	44,62 ^b ± 0,01	51,04 ^d ± 0,53	43,41 ^b ± 0,20	27,22 ^a ± 0,06	21,73 ^a ± 0,24	28,17 ^c ± 0,13	24,39 ^b ± 0,22	31,53 ^d ± 0,41	31,24 ^d ± 0,60
Epicatequina	22,67 ^b ± 0,37	26,56 ^c ± 0,38	24,12 ^b ± 1,05	26,50 ^c ± 0,68	13,54 ^a ± 0,47	46,00 ^a ± 0,42	91,16 ^d ± 1,27	93,95 ^d ± 1,56	68,07 ^c ± 0,40	58,07 ^b ± 1,20
<i>Flavonóis</i>										
Mirecetina	5,94 ^c ± 0,04	4,93 ^b ± 0,00	14,26 ^c ± 0,13	7,31 ^d ± 0,03	1,65 ^a ± 0,02	7,14 ^a ± 0,11	8,14 ^b ± 0,03	8,51 ^c ± 0,04	6,87 ^a ± 0,21	10,74 ^d ± 0,10
Quercetina	0,21 ^a ± 0,00	0,20 ^a ± 0,01	0,19 ^a ± 0,00	0,21 ^a ± 0,00	0,52 ^b ± 0,01	2,46 ^d ± 0,02	1,12 ^a ± 0,00	1,59 ^b ± 0,00	1,11 ^a ± 0,03	1,69 ^c ± 0,01
Campferol	0,28 ^b ± 0,01	0,27 ^b ± 0,01	0,52 ^d ± 0,01	0,38 ^c ± 0,00	0,12 ^a ± 0,01	0,35 ^c ± 0,01	0,19 ^c ± 0,00	0,17 ^b ± 0,00	0,09 ^a ± 0,00	0,20 ^d ± 0,01
<i>Outros</i>										
trans-resveratrol	1,47 ^a ± 0,00	1,75 ^b ± 0,01	6,28 ^d ± 0,03	5,12 ^c ± 0,01	1,72 ^b ± 0,00	4,84 ^c ± 0,01	6,67 ^c ± 0,04	6,39 ^d ± 0,07	4,06 ^b ± 0,03	3,16 ^a ± 0,01
Tirosol	45,21 ^a ± 1,32	44,82 ^a ± 0,39	43,29 ^a ± 1,97	87,26 ^c ± 0,51	53,53 ^b ± 0,03	36,91 ^a ± 0,14	47,15 ^c ± 0,04	47,49 ^c ± 0,12	51,01 ^d ± 0,59	38,86 ^b ± 0,04
<i>Antocianinas 3-monoglicosídeos</i>										
Malvidina	34,74 ^b ± 0,11	25,36 ^a ± 0,08	70,27 ^c ± 0,58	24,43 ^a ± 1,54	64,44 ^c ± 0,17	56,63 ^a ± 0,31	102,79 ^c ± 0,37	75,47 ^c ± 1,84	90,88 ^d ± 0,69	70,22 ^b ± 1,00
Delfinidina	9,18 ^c ± 0,02	6,69 ^b ± 0,06	14,01 ^c ± 0,06	6,11 ^a ± 0,29	11,02 ^d ± 0,02	14,87 ^b ± 0,00	19,98 ^c ± 0,18	16,07 ^c ± 0,37	18,33 ^d ± 0,14	13,57 ^a ± 0,17
Cianidina	5,59 ^c ± 0,02	4,27 ^b ± 0,03	9,69 ^d ± 0,21	3,23 ^a ± 0,32	9,49 ^d ± 0,00	17,15 ^{bc} ± 0,11	17,50 ^{cd} ± 0,25	17,84 ^d ± 0,37	14,47 ^a ± 0,16	16,63 ^b ± 0,24
Peonidina	10,67 ^c ± 0,07	8,15 ^b ± 0,08	20,58 ^d ± 0,11	6,11 ^a ± 0,51	21,02 ^d ± 0,03	28,70 ^a ± 0,13	41,03 ^c ± 0,18	40,32 ^c ± 0,81	34,81 ^b ± 0,38	35,51 ^b ± 0,58

Resultados expresso em mg/L; Valores médios ± desvio padrão (n=3). Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa (p<0,05) entre as amostras. Controle (sem aplicação de boro); Vb1 (1,0 mL/L de ácido bórico); Vb2 (2,0 mL/L de ácido bórico); Vb4 (4,0 mL/L de ácido bórico); Vb8 (8,0 mL/L de ácido bórico).

De acordo com a Tabela 3, os tratamentos aplicados influenciaram significativamente ($p < 0,05$) na concentração dos polifenóis individuais das uvas. Pode-se observar que na safra 2018 as uvas provenientes dos tratamentos B2 e B4 apresentaram maiores concentrações de ácidos fenólicos, especialmente no teor dos ácidos hidroxicinâmicos. Dentre os compostos cinâmicos avaliados neste estudo, o teor de ácido ferúlico quantificado nas uvas apresentou maior influência da aplicação de boro quando comparado com a amostra uva que não foi tratada com boro (Controle). Na safra 2019, pode-se observar que dentre as diferentes concentrações de boro adicionadas nas uvas, aquela proveniente dos tratamentos B4 e B8 apresentaram de forma geral os maiores teores dos ácidos fenólicos. A aplicação de boro diretamente no cacho da uva também influenciou na composição de ácidos fenólicos nos vinhos quando comparado com o vinho proveniente de uva sem adição de boro (Tabela 4), com exceção do teor dos ácidos caftarico e cumárico na safra 2018 e do ácido ferúlico nas duas safras avaliadas. Os ácidos fenólicos estão entre os principais compostos que participam das reações de copigmentação com as antocianinas nos vinhos, o que confere maior estabilidade de cor durante o envelhecimento do vinho tinto (BOULTON, 2001). Além de desempenhar um papel fundamental na formação de complexos de copigmentação, os ácidos fenólicos também participam da formação de hidroxifenil-piranoantocianinas, um grupo de pigmentos derivados de antocianina que apresentam coloração vermelho-laranja, e contribuem para a estabilidade da cor dos vinhos em longos períodos de armazenamento (BIMPILAS *et al.*, 2016; BLANCO-VEGA *et al.*, 2011).

O *trans*-resveratrol é uma fitoalexina presente em uvas e vinhos que apresenta importante capacidade antioxidante (MORENO; CASTRO; FALQUÉ, 2008). A concentração deste composto foi influenciada significativamente ($p < 0,05$) nos vinhos provenientes das uvas com a aplicação de boro quando comparado com os vinhos de uvas controle, nas duas safras avaliadas (Tabela 4). Cabe ressaltar que os vinhos elaborados com as uvas provenientes dos tratamentos intermediários (B2 e B4) de boro apresentaram as maiores concentrações desta fitoalexina nas duas safras estudadas.

Os flavonoides são uma classe de compostos fenólicos no qual pertencem as antocianinas, flavonóis e flavanóis. A concentração dos flavanóis, catequina e epicatequina, apresentou influência significativa da aplicação de boro diretamente no cacho de uva, sendo que as uvas provenientes dos tratamentos B2 e B4 apresentaram maior concentração destes compostos quando comparado a amostra controle na safra 2018. No entanto, na safra 2019, as uvas dos tratamentos B4 e B8 aumentaram a

concentração de catequina em relação as uvas sem adição de boro. Este mesmo comportamento foi observado para os vinhos, em que a catequina apresentou maior concentração no Vb2 na safra 2018 e Vb4 e Vb8 na safra 2019.

As antocianinas foram os principais flavonoides influenciados pela aplicação de boro diretamente no cacho. Pode-se observar que todas as uvas tratadas com boro apresentaram maior teor de antocianinas monoméricas quando comparado com a amostra controle. Na safra 2018 as uvas provenientes dos tratamentos B2 e B4 apresentaram o maior teor de todas as antocianinas individuais e na safra 2019 as maiores concentrações foram nas uvas B4 e B8. A malvidina-3-glicosídeo foi a antocianina majoritárias nas uvas provenientes das duas safras. Pesquisadores associam o aumento da concentração das antocianinas individuais em função de haver um estímulo da síntese de antocianinas tanto pelo acúmulo de açúcar como também pela expressão de genes estruturais na via flavonóide que são estimulados pela adição exógena de micronutrientes. Diversos estudos demonstram que uvas tratadas com minerais, incluindo o boro, apresentam maior teor de açúcar em relação as uvas sem tratamento (OBENLAND *et al.*, 2015; SHI *et al.*, 2018; TADAYON *et al.*, 2019). De acordo com Zheng *et al.* (2009), a glicose, frutose e a sacarose podem induzir o acúmulo de antocianinas em bagas de uva, a presença de boro nas plantas melhora a taxa de fotossíntese durante o desenvolvimento, sendo que na etapa do *veraison* ocorre o início da síntese de antocianinas (CHRISTENSEN *et al.*, 2006).

Os vinhos também apresentaram maior concentração de antocianinas monoglicosídeos quando comparado aos vinhos elaborados com uva sem aplicação de boro. O aumento na concentração de antocianinas nas uvas associado a aplicação de nutrientes minerais também foi relatado em outros estudos, que avaliaram o efeito da aplicação de ferro e selênio nas uvas (ZHU *et al.*, 2017; SHI *et al.*, 2018). As antocianinas são os principais compostos responsáveis pela cor do vinho tinto, sendo que seu teor é relacionado a qualidade e estabilidade do vinho ao longo do armazenamento. Em geral, o aumento no teor de antocianinas individuais nos vinhos é considerado um aspecto favorável, pois de acordo com Parpinello *et al.* (2009), o consumidor normalmente associa vinhos que apresentam coloração intensa à maior qualidade.

3.2.1 Análise de Componentes Principais

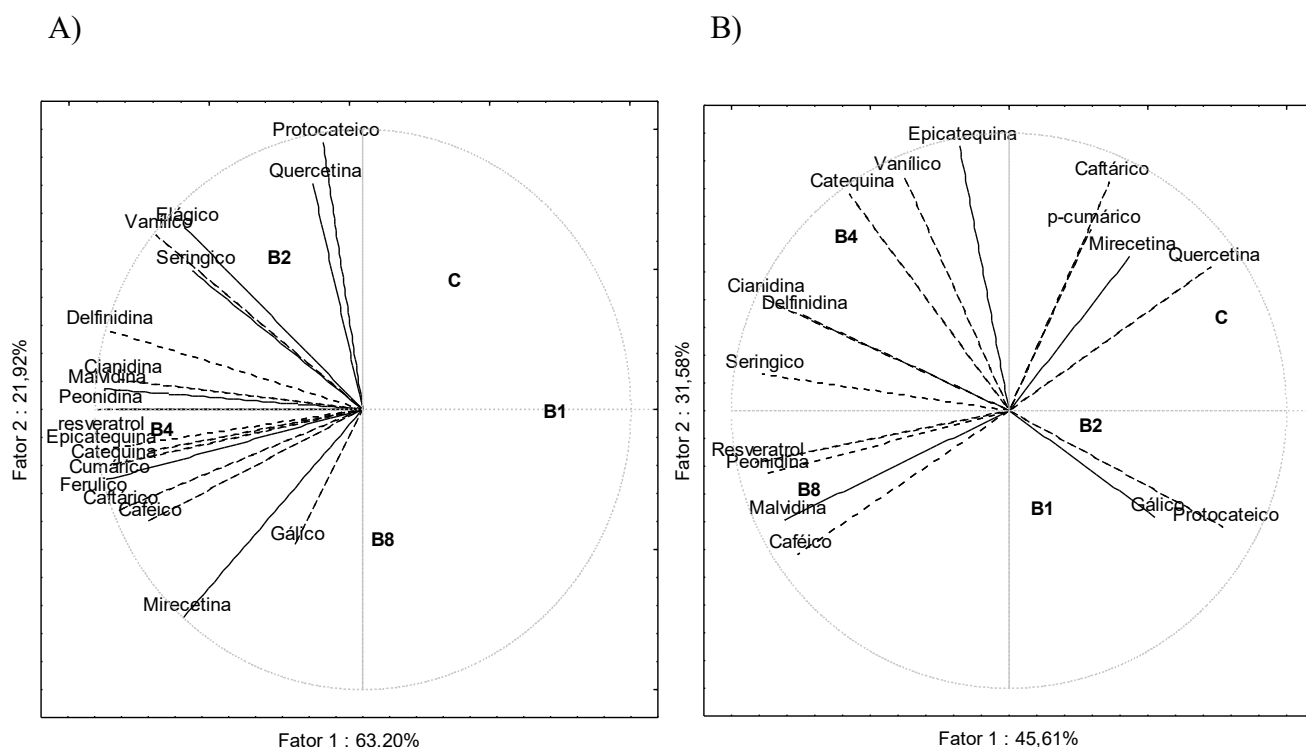
A fim de avaliar a influência dos fatores deste estudo, como a safra (2018 e 2019) e a aplicação exógena de diferentes concentrações de boro e suas interações (safra x

aplicação de boro) na composição fenólica da uva e do vinho, foi realizada análise multivariadas dos dados. Os resultados demonstraram que para todos os compostos fenólicos individuais avaliados neste estudo ambos fatores apresentaram influência significativa na sua concentração, assim como a interação dos fatores (dados não mostrados). Cabe ressaltar que dentre os dois fatores, a aplicação de boro apresentou a maior influência significativa ($p < 0,0001$) no teor de todos os polifenóis com destaque para a classe das antocianinas ($p < 0,00001$). Para confirmar a significância dos fatores avaliados e verificar quais variáveis são associadas com maior poder de discriminação entre as amostras de uva e vinho, foi realizado o teste de Wilk. Este teste apresentou valores menores que 1 com $p < 0,05$ para a safra, aplicação de boro e suas interações, no entanto, dentre estes, a aplicação exógena de boro apresentou valores mais próximos a zero indicando um forte poder discriminatório das amostras de uva.

Com base nos resultados das análises multivariadas, a fim de avaliar a influência da aplicação de boro direto na uva em relação a composição fenólica, análise de componentes principais (ACP) foi realizada separadamente para cada safra (Figura 1). As variáveis selecionadas para o teste foram aquelas que apresentaram correlação para as duas componentes (fator 1 e fator 2) maior que 0,500, o que representa correlação variando de moderada a forte (MONTGOMERY, 2001). Foi possível observar na Figura 1A que as duas componentes selecionadas representaram aproximadamente 85% da variabilidade total dos dados. As amostras de uvas foram separadas no plano de acordo com as concentrações de boro aplicada no cacho de uva. As uvas provenientes do tratamento B4 apresentaram forte correlação com os compostos fenólicos, principalmente com os flavonóis, *trans*-resveratrol e antocianinas. Com relação à safra 2019 (Figura 1 B), também foi possível observar clara separação das amostras de uva de acordo com a concentração de boro aplicada e foi possível explicar aproximadamente 78% da variabilidade total dos dados. Observou-se que as uvas provenientes dos tratamentos B4 e B8 apresentaram forte correlação significativa com a maioria dos compostos fenólicos avaliados neste estudo. A uva do tratamento B8 mostrou forte correlação com a antocianina majoritária, a malvidina-3-monoglicosídeo e também com a peonidina-3-monoglicosídeo, e também com o *trans*-resveratrol. As uvas provenientes do tratamento B4 apresentaram correlação com os flavonóis e também com a cianidina e delfinidina-3-monoglicosídeo. Estes resultados sugerem que a aplicação de micronutrientes diretamente no cacho da uva em safras consecutivas podem alterar as características da composição fenólica, uma vez que na safra 2019 a uva tratada com a maior concentração

de boro (B8) apresentou forte correlação com as antocianinas o que não foi observado na safra 2018. Pesquisadores afirmam que a aplicação de boro na videira interfere na reserva e na distribuição de boro nas uvas, portanto, a aplicação de micronutrientes como o boro, nas safras seguintes são mais eficazes pois suas concentrações são consideradas suficientes na planta no momento da segunda aplicação (BROWN; BASSIL, 2011; WILL *et al.*, 2011; TADAYON *et al.*, 2019).

Figura 1 – Análise de componentes principais da composição fenólica individual das uvas tratadas com diferentes concentrações de boro, safras 2018 (A) e 2019 (B).



Resultados médios de 3 repetições. Controle (sem aplicação de boro); B1 (1,0 mL/L de ácido bórico); B2 (2,0 mL/L de ácido bórico); B4 (4,0 mL/L de ácido bórico); B8 (8,0 mL/L de ácido bórico).

3.3 INFLUÊNCIA DA APLICAÇÃO DE BORO NA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DAS UVAS E DOS VINHOS

Dez elementos foram identificados e quantificados nas amostras de uvas, como apresentado na Tabela 5. Pode-se observar que a concentração de boro nas uvas aumentou significativamente ($p < 0,05$) com os tratamentos aplicados. Foi observado um aumento gradativo de acordo com as concentrações de boro aplicadas, sendo que o tratamento B8 que recebeu a maior concentração de boro no experimento, apresentou o maior teor para

esse elemento nas duas safras avaliadas. A aplicação direta no cacho pode ser uma maneira eficaz de fornecer boro às plantas, especialmente em solos secos e/ ou em solos com deficiência hídrica na etapa de crescimento da planta. Cabe ressaltar que não há dados na literatura até o momento que avaliaram o teor de micronutrientes da uva após aplicação de boro. No entanto, pesquisas evidenciaram que aplicações foliares de micronutrientes, como por exemplo o boro, mostraram-se efetivas quando comparada a aplicação via solo (MORTVEDT, 1994; WOJCIK, 2003; FERNÁNDEZ; BROWN, 2013). Aplicações via foliar de boro também aumentaram a concentração do micronutriente nas folhas de laranja umbigo (MAURER; TAYLOR, 1999), oliveira (PERICA *et al.*, 2001) e laranjas doces (TARIQ *et al.*, 2007).

Tabela 5 – Composição elementar de uvas Merlot após adição de diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.

	Controle	B1	B2	B4	B8
Safra 2018					
B	5906,90 ^a ± 163,15	6512,08 ^a ± 232,53	9006,60 ^b ± 341,98	11871,50 ^c ± 433,82	13541,85 ^d ± 315,15
Fe	4209,10 ^a ± 74,61	4114,07 ^a ± 66,61	4434,70 ^a ± 127,97	4221,49 ^a ± 247,68	4492,74 ^a ± 206,13
Zn	1229,63 ^c ± 23,68	967,89 ^b ± 65,81	1123,03 ^{bc} ± 75,59	751,65 ^a ± 62,81	1205,27 ^c ± 117,92
Pb	<0,14*	<0,14	<0,14	<0,14	<0,14
Cu	661,72 ^a ± 11,58	869,74 ^c ± 23,90	658,51 ^a ± 8,67	884,08 ^c ± 4,49	703,05 ^b ± 14,77
Ni	47,28 ^c ± 3,15	22,90 ^b ± 1,07	26,55 ^b ± 5,67	8,22 ^a ± 0,90	12,22 ^a ± 1,71
Ba	553,06 ^b ± 12,88	511,49 ^b ± 31,40	694,97 ^c ± 0,06	260,56 ^a ± 26,77	254,26 ^a ± 41,55
As	0,211 ^a ± 0,13	1,56 ^{ab} ± 0,87	0,76 ^{ab} ± 0,49	1,98 ^b ± 0,92	0,31 ^a ± 0,01
Cd	13,12 ^d ± 0,75	10,78 ^c ± 0,53	2,06 ^a ± 0,24	1,23 ^a ± 0,19	3,85 ^b ± 0,04
Co	11,03 ^d ± 0,02	8,20 ^{bc} ± 0,69	9,01 ^c ± 0,51	7,07 ^a ± 0,32	7,55 ^{ab} ± 0,07
Safra 2019					
B	9115,86 ^a ± 252,67	8698,83 ^a ± 371,38	11006,98 ^b ± 135,52	18984,30 ^c ± 765,48	24143,20 ^d ± 355,42
Fe	3462,98 ^b ± 649,46	5868,31 ^c ± 779,36	1932,24 ^a ± 200,69	2699,30 ^{ab} ± 346,50	3634,380 ^b ± 248,44
Zn	2875,86 ^b ± 125,82	2109,99 ^a ± 492,17	1532,35 ^a ± 16,95	1844,20 ^a ± 55,07	1899,64 ^a ± 291,84
Pb	80,51 ^b ± 26,38	66,59 ^{ab} ± 1,56	41,03 ^b ± 4,87	33,55 ^a ± 7,69	42,86 ^a ± 1,08
Cu	1173,08 ^d ± 1,92	899,28 ^b ± 17,14	965,91 ^c ± 3,65	1257,94 ^c ± 28,28	770,02 ^a ± 27,17
Ni	54,65 ^c ± 0,05	34,45 ^b ± 9,25	7,72 ^a ± 0,24	25,40 ^b ± 4,25	36,52 ^b ± 2,42
Ba	1290,17 ^c ± 50,91	531,26 ^a ± 10,21	464,76 ^a ± 34,63	810,91 ^b ± 38,90	590,09 ^a ± 135,06
As	2,74 ^a ± 0,54	2,79 ^a ± 0,52	2,27 ^a ± 1,50	<1,30*	<1,30
Cd	20,76 ^b ± 6,56	5,42 ^a ± 0,99	2,78 ^a ± 0,17	6,67 ^a ± 1,98	4,35 ^a ± 0,58
Co	16,04 ^d ± 0,60	11,54 ^c ± 0,29	8,18 ^a ± 0,12	8,54 ^a ± 0,23	9,91 ^b ± 0,05

Resultado expresso em µg/kg de uva (peso fresco); Valores médios ± desvio padrão (n=3). Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa (p<0,05) entre as amostras. Controle (sem aplicação de boro); B1 (1,0 mL/L de ácido bórico); B2 (2,0 mL/L de ácido bórico); B4 (4,0 mL/L de ácido bórico); B8 (8,0 mL/L de ácido bórico). *Valor menor que o limite de quantificação do método (LOQ).

Cabe ressaltar que as aplicações de micronutrientes podem acarretar em mudanças nas concentrações de outros nutrientes presentes naturalmente nos vegetais (LONERAGAN *et al.*, 1982). Com relação ao teor de Fe nas uvas controle e aquelas após aplicação com diferentes concentrações de boro, não foi observado influência significativa ($p < 0,05$) no teor deste elemento nas safras 2018 e 2019, com exceção do tratamento B1 da safra 2019. O Fe é considerado um micronutriente essencial para as plantas e assim como o boro está envolvido em muitos processos de desenvolvimentos das plantas, como fotossíntese e respiração. A deficiência de Fe pode danificar a estrutura e o funcionamento dos órgãos fotossintéticos (MARTÍNEZ-CUENCA *et al.*, 2013). O Zn é outro microelemento essencial para as plantas, é necessário para a atividade de várias enzimas, como desidrogenases, isomerases e polimerase (SWIETLIK, 1999). O teor de Zn diminuiu significativamente nas uvas referentes aos tratamentos B1 e B4 quando comparada a uva que não recebeu tratamento com boro, safra 2018, no entanto, o teor de Zn dos demais tratamentos (B2 e B8) não diferiram significativamente da amostra controle. Na safra 2019, as aplicações das diferentes doses de boro diminuíram significativamente ($p < 0,05$) o teor de Zn nas uvas quando comparada a amostra controle. Cabe destacar que mesmo as uvas que apresentaram diminuição da concentração de Zn estão de acordo com os teores reportados na literatura (TOALDO *et al.*, 2015; MA *et al.*, 2019), o que indica não haver influência negativa da aplicação de boro.

As principais fontes de metais na uva e no vinho devem-se principalmente às práticas agrícola aplicadas nos vinhedos, contaminação ambiental, adição de produtos enológicos, contato com recipiente de armazenamento como tanques de inox ou garrafas de vidro e práticas fraudulentas (CATARINO *et al.*, 2008). Pesquisadores observaram que a aplicação de fertilizantes minerais na videira pode reduzir o teor de metais pesados, como Pb, As, Ni e Cd nas uvas e conseqüentemente nos vinhos (ZHU *et al.*, 2017). Na safra 2018 não foi detectada a presença de chumbo nas amostras de uva. No entanto, este elemento foi detectado na safra 2019, sendo que as concentrações de chumbo foram menores nas uvas que foram tratadas com as maiores concentrações de boro (B4 e B8). Os elementos Ni, Cd e Co diminuíram suas concentrações nas amostras tratadas com boro nas duas safras avaliadas, sendo que as uvas provenientes dos tratamentos B4 e B8 apresentam o maior decréscimo desses elementos em relação ao demais tratamentos. A presença desses elementos na uva pode estar relacionada com a aplicação de fungicidas a base de cobre e/ou fitossanitários na videira (CATARINO *et al.*, 2008).

Os resultados referentes ao teor de minerais determinados nas amostras de vinho obtidas a partir das uvas tratadas com boro estão apresentados na Tabela 6. Foi possível observar que os vinhos provenientes de uvas tratadas com boro apresentaram concentração significativamente maior de boro que os vinhos elaborados com as uvas que não receberam aplicação de boro, nas duas safras avaliadas. Assim como nas uvas, o teor de boro aumentou nas amostras de vinho de acordo com as concentrações de boro aplicadas na uva, sendo que a amostra Vb8 apresentou a maior concentração desse elemento em ambas as safras. O boro é um elemento muito importante presente nos frutos, alimentos e bebidas. A privação de boro ao ser humano afeta o desenvolvimento ósseo, as funções cerebrais, o metabolismo macromineral, a utilização de substratos energéticos, a função imune e a secreção de insulina (NIELSEN, 1997).

Tabela 6 – Composição elementar de vinhos Merlot elaborados com uvas tratadas com diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.

	Controle	Vb1	Vb2	Vb4	Vb8
Safra 2018					
B	4784,16 ^a ± 42,24	5602,47 ^b ± 51,55	8464,14 ^c ± 39,22	9858,17 ^d ± 79,31	13315,32 ^e ± 23,19
Fe	5482,44 ^b ± 80,38	5134,45 ^b ± 56,48	5044,10 ^d ± 1,34	5260,64 ^c ± 25,31	3919,90 ^a ± 24,62
Zn	771,32 ^c ± 7,80	850,30 ^a ± 28,33	495,45 ^d ± 21,30	620,11 ^b ± 1,94	456,52 ^a ± 0,22
Pb	11,41 ^b ± 0,11	1,26 ^a ± 0,03	9,89 ^b ± 0,51	1,82 ^a ± 0,08	19,15 ^c ± 2,56
Cu	<0,3*	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Ni	7,54 ^c ± 0,45	4,60 ^a ± 0,10	5,77 ^b ± 0,07	7,20 ^c ± 0,20	<0,99
Ba	106,58 ^a ± 12,27	121,59 ^a ± 16,89	171,37 ^b ± 0,48	116,34 ^a ± 7,94	97,27 ^a ± 8,24
As	2,05 ^a ± 0,32	1,58 ^a ± 0,34	<1,3	<1,3	<1,3
Cd	<0,06*	<0,06	0,12 ^a ± 0,09	0,29 ^a ± 0,01	0,36 ^a ± 0,26
Co	3,35 ^c ± 0,02	3,99 ^d ± 0,13	2,53 ^{ab} ± 0,02	2,51 ^a ± 0,00	2,74 ^b ± 0,12
Safra 2019					
B	5824,96 ^a ± 34,24	7342,56 ^a ± 76,50	9681,93 ^c ± 1,79	14558,84 ^d ± 321,00	29767,62 ^e ± 190,77
Fe	825,90 ^b ± 0,90	1119,86 ^c ± 19,86	934,39 ^d ± 4,39	597,57 ^a ± 4,39	866,34 ^c ± 21,66
Zn	669,80 ^b ± 21,18	411,55 ^a ± 29,84	1099,18 ^c ± 47,88	582,73 ^b ± 56,94	1572,41 ^d ± 72,71
Pb	<0,14*	<0,14	<0,14	<0,14	<0,14
Cu	43,46 ^d ± 0,46	88,79 ^b ± 1,38	74,61 ^c ± 0,39	57,35 ^e ± 2,35	<0,03
Ni	<0,99*	<0,99	<0,99	<0,99	<0,99
Ba	<0,66*	<0,66	<0,66	<0,66	<0,66
As	1,44 ^{abc} ± 0,43	2,60 ^c ± 0,10	1,22 ^{ab} ± 0,13	0,71 ^a ± 0,68	1,92 ^{bc} ± 0,06
Cd	<0,06*	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
Co	4,06 ^a ± 0,05	4,16 ^b ± 0,01	4,54 ^c ± 0,01	3,41 ^a ± 0,01	4,55 ^c ± 0,03

Resultado expresso em µg/L de vinho; Valores médios ± desvio padrão (n=3). Letras diferentes em mesma linha indicam diferença significativa (p<0,05) entre as amostras. Controle (sem aplicação de boro); B1 (1,0 mL/L de ácido bórico); B2 (2,0 mL/L de ácido bórico); B4 (4,0 mL/L de ácido bórico); B8 (8,0 mL/L de ácido bórico). *Valor menor que o limite de quantificação do método (LOQ).

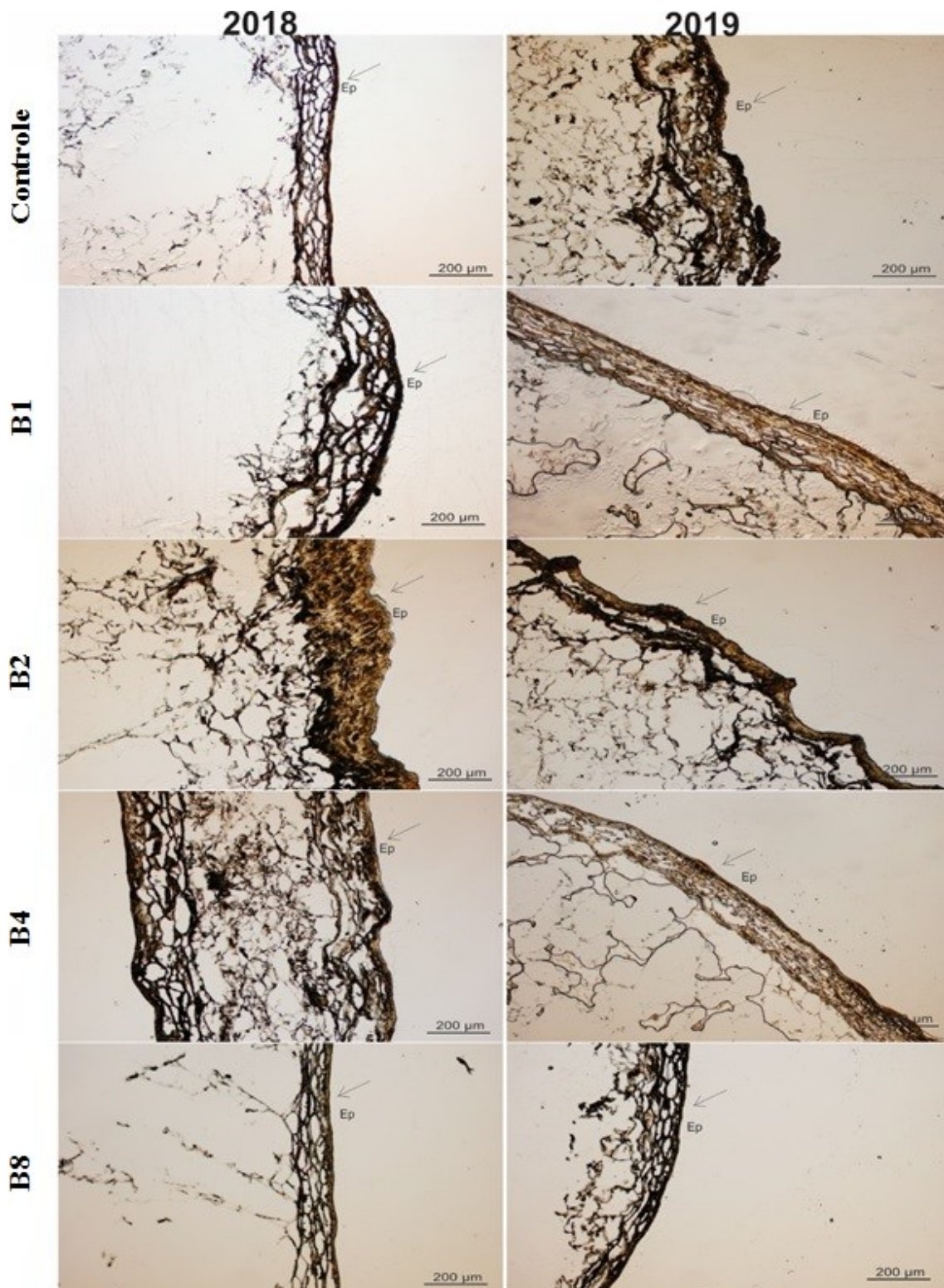
Para os demais microelementos presentes nos vinhos, como o ferro e zinco, foi possível observar uma clara influência da aplicação de diferentes concentrações de boro nas uvas com o teor destes elementos nos vinhos. De maneira geral, a concentração de ferro e zinco foi maior nos vinhos elaborados com uvas tratadas com boro quando comparado com a amostra controle. Cabe ressaltar que os microelementos são constituintes importantes nos vinhos, uma vez que estão envolvidos nos processos de oxidação, alteração de cor e em sua estabilidade (CATARAINO *et al.*, 2008). Os valores de metais detectados para os vinhos estão de acordo com as regras do Regulamento Vitícola (MERCOSUL, 1996) que estabelecem limites máximos para metais como cobre (1,0 mg/L), chumbo (0,3 mg/L), cádmio (0,01 mg/L), arsênio (0,2 mg/L) e micronutrientes como zinco (5,0 mg/L) e boro (80,0 mg/L). Além disso diferentes estudos apresentaram resultados semelhantes para a composição elementar de vinhos brancos (DRAVA; MINGANTI, 2019) e vinhos tintos (VRCEK *et al.* 2011; DUTRA *et al.*, 2018; ČEPO *et al.*, 2018). No entanto, não foi observada clara influência da aplicação de boro direto no cacho de uva no teor destes elementos nos respectivos vinhos, uma vez que os valores foram menores ou muito próximos entre os vinhos provenientes dos tratamentos com boro e o vinho controle.

Devido aos importantes efeitos que os íons metálicos exercem sobre as propriedades organolépticas do vinho (características de envelhecimento, aroma, sabor e cor), o monitoramento de seu conteúdo durante a produção é necessário para alcançar parâmetros de qualidade adequados do produto final. O monitoramento constante de certos elementos do vinho também é necessário devido à sua toxicidade em caso de ingestão excessiva (ČEPO *et al.*, 2018).

3.4 ANÁLISE HISTOQUÍMICA DAS CASCAS DAS UVAS

A análise histoquímica teve como objetivo localizar *in situ*, grupos químicos que estão presentes nos tecidos das cascas de uvas tratadas com diferentes concentrações de boro. Foi possível determinar a natureza das substâncias presentes nos tecidos bem como a sua localização. A Figura 2 apresenta as fotomicrografias da casca das uvas tratadas com boro e amostras controle, safras 2018 e 2019.

Figura 2- Fotomicrografias da casca da uva após adição de diferentes concentrações de boro e amostra controle, safras 2018 e 2019.



Ep: Epiderme. Micrografias realizadas em escala de 10x - 200μm. Controle (sem aplicação de boro); B1 (1,0 mL/L de ácido bórico); B2 (2,0 mL/L de ácido bórico); B4 (4,0 mL/L de ácido bórico); B8 (8,0 mL/L de ácido bórico).

Os resultados indicam a presença de compostos fenólicos em todas as imagens avaliadas (Figura 2). Pode-se observar que os espaços corados em marrom nas amostras das uvas tratadas com o boro estão melhor distribuídos no tecido celular em relação as amostras de uva sem aplicação de boro e os espaços celulares mostraram diferenças nas intensidades de coloração entre as amostras de uva com diferentes concentrações de boro. A visualização dos polifenóis na epiderme dos tecidos da uva foi realizada por outros pesquisadores, utilizando a técnica de autofluorescência, que relacionaram a presença desses compostos nesse local do tecido principalmente com altas concentrações de proteínas e ácidos fenólicos (CONSIDINA; KNOX, 1979; FERNÁNDEZ *et al.*, 1999). Embora antocianinas, flavonóis, flavanóis, ácidos fenólicos e proteínas tenham sido relatados na região da epiderme, esses compostos também já foram localizados nas camadas celulares subcutâneas de uvas (CADOT *et al.*, 2011).

As amostras dos tratamentos B2 e B4, safra 2018 e B1 e B4, safra 2019 apresentaram maior distribuição de fenólicos no tecido celular em relação a amostra controle, o qual pode ser observado pela visualização dos espaços celulares que apresentaram coloração marrom, uniforme, com preenchimento de forma completa a lacuna celular dos tecidos da casca da uva. A presença de altas concentrações de compostos fenólicos nas camadas celulares está provavelmente relacionada à defesa contra patógenos e a proteção contra danificações nos tecidos. Além disso, a resistência mecânica das cascas das uvas também pode estar relacionada à presença dos compostos fenólicos nos tecidos (BARGEL *et al.*, 2006; ROLLE *et al.*, 2009). Com as análises histológicas da casca da uva também foi possível observar diferenças na intensidade de compostos fenólicos na parede celular das amostras tratadas com boro em relação ao controle, principalmente no primeiro ano de estudo.

Pesquisadores afirmam que além da capacidade de formar complexos com os constituintes das paredes celulares e membranas plasmáticas o boro também apresenta função na distribuição dos compostos fitoquímicos na parede celular vegetal, uma vez que este microelemento influencia as funções fisiológicas dos frutos, como o metabolismo de compostos secundários (CAKMAK; RÖMHELD *et al.*, 1997).

A detecção química dos polifenóis através da análise histoquímica permitiu a observação e a percepção da distribuição desses compostos nas células da casca das uvas tratadas com diferentes concentrações de boro. Essas informações podem complementar o método químico de quantificação individual de polifenóis permitindo a associação de dados quantitativos e qualitativos (CADOT *et al.*, 2011).

4 CONCLUSÃO

A aplicação de diferentes concentrações de boro direto no cacho de uva durante o ciclo fenológico nas safras 2018 e 2019 não interferiu na maturação tecnológica das uvas. Os vinhos elaborados com uvas com adição de boro apresentaram os parâmetros enológicos de acordo com os limites estabelecidos pela legislação

Com relação a composição fitoquímica, este estudo demonstrou que a aplicação de boro na uva apresentou influência significativa na concentração dos compostos fenólicos individuais. A aplicação de boro no cacho da uva resultou em aumento do teor de antocianinas monoglicosídeos e flavonóis nas uvas no momento da colheita, assim como os vinhos também apresentaram maior teor de *trans*-resveratrol quando comparado a amostra controle. A análise de componentes principais demonstrou clara separação das amostras de uvas em relação a concentração de boro aplicada de acordo com a composição fenólica, nas duas safras. A composição elementar demonstrou que a concentração de boro nas uvas aumentou gradativamente de acordo com as concentrações aplicadas durante o ciclo fenológico, assim como para os respectivos vinhos. Este fato comprova que a aplicação diretamente no cacho da uva mostrou-se efetiva quanto a absorção deste micronutriente pela videira. A aplicação de boro não apresentou influência negativa na concentração de outros minerais presentes nas uvas e vinhos.

As análises histológicas da casca da uva demonstraram a presença de compostos fenólicos nos tecidos celulares, onde foi possível observar que as amostras referentes aos tratamentos com boro apresentaram maior distribuição destes compostos no tecido. Assim, pode-se afirmar que a aplicação de boro diretamente no fruto também pode induzir o metabolismo fenólico no tecido celular.

REFERÊNCIAS

- AMRANI JOUTEI, K., GLORIES, Y., & MERCIER, M. Localisation des tanins dans la pellicule de baie de raisin. **Vitis**, v. 138, p. 133–138, 1994.
- BARGEL, H., KOCH, K., CERMAN, Z., *et al.* "Structure-function relationships of the plant cuticle and cuticular waxes - A smart material?", **Functional Plant Biology**, v. 33, n. 10, p. 893–910, 2006.
- BELL, S.J., HENSCHKE, P. A. Implications of nitrogen nutrition for grapes, fermentation and wine. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 11, p. 242–295, 2005.
- BIMPILAS, A., PANAGOPOULOU, M., TSIMOGIANNIS, D., *et al.* "Anthocyanin copigmentation and color of wine: The effect of naturally obtained hydroxycinnamic acids as cofactors", **Food Chemistry**, v. 197, p. 39–46, 2016.
- BINDON, K., VARELA, C., KENNEDY, J., *et al.* "Relationships between harvest time and wine composition in *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon 1. Grape and wine chemistry", **Food Chemistry**, v. 138, n. 2–3, p. 1696–1705, 2013.
- BOULTON, R. The Copigmentation of Anthocyanins and Its Role in the Color of Red Wine: A Critical Review. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 52, p. 67–87, 2001.
- BRASIL. **Instrução Normativa Nº 14**, de 08 de Fevereiro, 2018.
- BROWN, P. H., BASSIL, E. "Overview of the Acquisition and Utilization of Boron, Chlorine, Copper, Manganese, Molybdenum, and Nickel by Plants and Prospects for Improvement of Micronutrient Use Efficiency", **The Molecular and Physiological Basis of Nutrient Use Efficiency in Crops**, p. 377–428, 2011.
- BURIN, V.M., FERREIRA-LIMA N. E., PANCERI, C. P., BORDIGNON-LUIZ, M. T. Bioactive compounds and antioxidant activity of *Vitis vinifera* and *Vitis labrusca* grapes: evaluation of different extraction methods. **Microchemical Journal**, v. 114, p. 155–163, 2014.
- CADOT Y, MIÑANA-CASTELL, M. T., CHEVALIER M., Flavan-3-ol compositional changes in grape berries (*Vitis vinifera* L. cv Cabernet Franc) before veraison, using two complementary analytical approaches, HPLC reversed phase and histochemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 563, p. 65–75, 2006.
- CADOT, Y., CHEVALIER, M., BARBEAU, G. "Evolution of the localisation and composition of phenolics in grape skin between veraison and maturity in relation to water availability and some climatic conditions", **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 91, n. 11, p. 1963–1976, 2011.
- CAKMAK, I., RÖMHELD, V. "Boron deficiency-induced impairments of cellular functions in plants", **Plant and Soil**, v. 193, n. 1–2, p. 71–83, 1997.

CATARINO, S., CURVELO-GARCIA, A. S., & BRUNO DE SOUSA, R. Revision: Contaminant elements in wines. **Science and Viticulture Technique**, v. 23, n. 1, p. 3–19, 2008.

CHEN, H., YANG, J., DENG, X., LEI, Y., XIE, S., GUO, S., REN, R., LI, J., ZHANG, Z., XU, T., Foliar-sprayed manganese sulfate improves flavonoid content in grape berry skin of Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) growing on alkaline soil and wine chromatic characteristics, **Food Chemistry**, p. 126–182, 2020.

CHRISTENSEN, L. P., BEEDE, R. H., PEACOCK, W. L. "Fall foliar sprays prevent boron-deficiency symptoms in grapes", **California Agriculture**, v. 60, n. 2, p. 100–103, 2006.

CONSIDINE, J.A.; KNOX, R.B. Development and histochemistry of the cells, cell walls, and cuticle of the dermal system of fruit of the grape, *Vitis vinifera* L. **Protoplasma**, v.99, p.347 – 365, 1979.

COSTA, J.M., VAZ, M., ESCALONA, J., EGIPTO, R., LOPES, C., et al., Modern viticulture in southern Europe: vulnerabilities and strategies for adaptation to water scarcity. **Agricultural Water Management**, v. 164, n. 1, p. 5–18, 2016.

ČEPO, V. D., PELAJIĆ, M., VINKOVIĆ VRČEK, I., *et al.* "Differences in the levels of pesticides, metals, sulphites and ochratoxin A between organically and conventionally produced wines", **Food Chemistry**, v. 246, n. 17, p. 394–403, 2018.

DUTRA, M. da C. P., RODRIGUES, L. L., DE OLIVEIRA, D., *et al.* "Integrated analyses of phenolic compounds and minerals of Brazilian organic and conventional grape juices and wines: Validation of a method for determination of Cu, Fe and Mn", **Food Chemistry**, v. 269, n.4, p. 157–165, 2018.

EKBIC, H. B., GOKDEMIR, N., ERDEM, H. "Effects of boron on yield, quality and leaf nutrients of isabella (*Vitis labrusca* L.) grape cultivar", **Acta Scientiarum Polonorum, Hortorum Cultus**, v. 17, n. 1, p. 149–157, 2018.

FALCÃO, L. D.; DE REVEL, G.; PERELLO, M. C.; MOUTSIU, A.; ZANUS, M. C.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. A survey of seasonal temperatures and vineyard altitude influences on 2-methoxy-3-isobutylpyrazine, C13-norisoprenoids and the sensory profile of Brazilian Cabernet Sauvignon wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 9, p. 3605-36012, 2007.

FERNANDEZ, E., CORTÉS, S., CASTRO, M., GIL, M., GIL, M. L. Distribution of free and glycosidically bound monoterpenes and norisoprenoids in the skin and pulp of Albariño grapes during 1998 maturation. In **Aline Lonvaud Funel** (Ed.), *Oenologie 99. 6e Symposium International d'Oenologie*, Bordeaux p.161–164, 1999.

FERNÁNDEZ, V., EICHERT, T. Uptake of hydrophilic solutes through plant leaves: Current state of knowledge and perspectives of foliar fertilization. **Critical Reviews in Plant Sciences**, v. 28, p. 36–68, 2009.

FERNÁNDEZ, V., SOTIROPOULOS, T., BROWN, P. Foliar Fertilization: Scientific Principles and Field Practices, first ed. **IFA**, Paris, France, 2013.

FREGONI, M. Nutrizione e fertilizzazione della vite. **Bologna: Edagricole**, 1980, 418p. In: REGINA, M. de A.; FRÁGUAS, J. C. de; ALVARENGA, A. A.; SOUZA, C. R. de; AMORIN, D. A. de; da MOTA, R. V.; FÁVERO, A. C. Implantação e manejo do vinhedo para produção de vinhos de qualidade. *Informe Agropecuário*, v. 27; p. 16-31, 2006.

GALGANO, F., FAVATI, F., CARUSO, M., SCARPA, T., & PALMA, A. Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. **LWT - Food Science and Technology**, v. 48, p. 1808–1815, 2008.

GALLANDER, J.F. Effect of grape maturity on the composition and quality of Ohio Vidal blanc wines. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 34, p. 139-141, 1983.

GIACOSA, S., OSSOLA, C., BOTTO, R., *et al.* "Impact of specific inactive dry yeast application on grape skin mechanical properties, phenolic compounds extractability, and wine composition", **Food Research International**, v. 116, n.18, p. 1084–1093, 2019.

GOMES, T. M., TOALDO, I. M., HAAS, I. C., BURIN, V. M., CALIARI, V., *et al.*, Differential contribution of grape peel, pulp, and seed to bioaccessibility of micronutrients and major polyphenolic compounds of red and white grapes through simulated human digestion. **Journal of Functional Foods**, v. 52, p. 699–708, 2019.

GONZALO-DIAGO, A., DIZY, M., FERNÁNDEZ-ZURBANO, P. Contribution of low molecular weight phenols to bitter taste and mouthfeel properties in red wines. **Food Chemistry**, v. 154, p. 187–198, 2014.

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

GUMIENNA, M., LASIK, M., & CZARNECKI, Z. Bioconversion of grape and chokeberry wine polyphenols during simulated gastrointestinal *in vitro* digestion. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 62, p. 226–233, 2011.

HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I., BLANCO-VEGA, D., L, F. J. HPLC-DAD-ESI-MS / MS characterization of pyranoanthocyanins pigments formed in model HPLC À DAD À ESI-MS / MS Characterization of Pyranoanthocyanins Pigments Formed in Model Wine, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 17, p. 9523–9531, 2015.

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

JOHANSEN, B. A. **Plant microtechnique**. New York: McGraw-Hill Book, p. 523 1940.

- JONES, D.L., NGUYEN, C., FINLAY, R.D. Carbon flow in the rhizosphere: carbon trading at the soil–root interface. **Plant Soil**, v. 321, p. 5–33, 2009.
- KARIOTI, A., Chatzopoulou, A., BILIA, A.R., LIAKOPOULOS, G., STAVRIANAKOU, S., SKALTSA, H. Novel secoiridoid glucosides in *Olea europaea* leaves suffering from boron deficiency. **Bioscience Biotechnology Biochemical**, v. 70 n.8, p. 1898–1903, 2006.
- LASA, B., MENENDEZ, S., SAGASTIZABAL, K., CERVANTES, M. E. C., IRIGOYEN, I., MURO, J., *et al.* Foliar application of urea to “Sauvignon blanc” and “Merlot” vines: Doses and time of application. **Plant Growth Regulation**, v. 67, p. 73–81, 2012.
- LEE, J., STEENWERTH, K.L. ‘Cabernet Sauvignon’ grape anthocyanin increased by soil conservation practices. **Science Horticulturae (Amsterdam)** v. 159, p. 128–133, 2013.
- MA, J., ZHANG, M., LIU, Z., *et al.* "Effects of foliar application of the mixture of copper and chelated iron on the yield, quality, photosynthesis, and microelement concentration of table grape (*Vitis vinifera* L.)", **Scientia Horticulturae**, v. 254, n. April, p. 106–115, 2019.
- MARTÍNEZ-CUENCA, M.-R., FORNER-GINER, M.Á., IGLESIAS, D.J., PRIMO-MILLO, E., LEGAZ, F. Strategy I responses to Fe-deficiency of two Citrus rootstocks differing in their tolerance to iron chlorosis. **Science Horticulturae**. V. 153, p. 56–63, 2013.
- MAURER, M. A.; TAYLOR, K. C. Effect of Foliar Boron Sprays on Yield and Fruit Quality of Navel Oranges. **Citrus and Deciduous Fruit and Nut Research Report**, p. 117, 1999.
- MERCOSUL. Resolução 45/1996 do GMC. Regulamento Vitivinícola do Mercosul. In: Ibravin. Legislação vitivinícola. Bento Gonçalves: Ibravin, 2002.
- MILLOUR, S.; NOEL, L.; KADAR, A.; CHEKRI, R.; VASTEL, C.; GUÉRIN, T. Simultaneous analysis of 21 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed-veesse microwave digestion: Method validation. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.24, p.111-120, 2011.
- MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of Experiments, 5 edition, **John Wiley & Sons**: New York, p.286. 2001.
- MORENO, A.; CASTRO, M.; FALQUÉ, E. Evolution of trans- and cisresveratrol content in red grapes (*Vitis vinifera* L. cv Mencía, Albarello and Merenzao) during ripening. **European Food Research and Technology**, v.227, p.667-674, 2008.
- MORTVEDT, J.J. Needs for controlled-availability micronutrient fertilizers. **Fertilizer Research**, v. 38, p. 213-221,1994.

- MUÑOZ-ROBREDO, P., ROBLEDO, P., MANÍQUEZ, D., MOLINA, R., DEFILIPPI, B. G. Characterization of sugars and organic acids in commercial varieties of table grapes. **Chilean Journal of Agricultural Research**, v. 71, n.3, p. 452–458, 2011.
- OBENLAND, D., FELIZIANI, E., ZHU, S., *et al.* "Potassium application to table grape clusters after veraison increases soluble solids by enhancing berry water loss", **Scientia Horticulturae**, v. 187, p. 58–64, 2015.
- OIV. Office International de la Vigne et du Vin. **Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis**. Ed. 2016, v. 1-2, Paris, 2016.
- PANEQUE, P., ÁLVAREZ-SOTOMAYOR, M. T., CLAVIJO, A., & GÓMEZ, I. A. Metal content in southern Spain wines and their classification according to origin and ageing. **Microchemical Journal**, v. 94, p. 175–179, 2010.
- PARPINELLO, G. P., VERSARI, A., CHINNICI, F., GALASSI, S. Relationship among sensory descriptors, consumer preference and color parameters of Italian Novello red wines. **Food Research International**, v. 42, p. 1389–1395, 2009.
- PÉREZ-LAMELA, C.; GARCÍA-FALCÓN, M. S.; MARTÍNEZ-CARBOLLO, E.; SIMAL-GÁNDARA, J. Determination of phenolic compounds in wines: Influence of bottle storage of young red wines on their evolution. **Food Chemistry**, v. 105, p. 248–259, 2007.
- PERICA, S., BROWN, P.H., CONNELL, J.H., NYOMORA, A.M., DORDAS, C., HU, H., STANGOULIS, J. Foliar boron application improves flower fertility and fruit set of olive. **HortScience**, v. 36, p. 714–716, 2001.
- PUÉRTOLAS, E., SALDAÑA, G., CONDÓN, S., ÁLVAREZ, I., RASO, J. Evolution of polyphenolic compounds in red wine from Cabernet Sauvignon grapes processed by pulsed electric fields during aging in bottle. **Food Chemistry**, v. 119, p. 1063–1070, 2010.
- PORTU, J., LÓPEZ, R., BAROJA, E., *et al.* Improvement of grape and wine phenolic content by foliar application to grapevine of three different elicitors: Methyl jasmonate, chitosan, and yeast extract, **Food Chemistry**, v. 201, p. 213–221, 2016.
- REVILLA, I.; PÉREZ-MAGARIÑO, S.; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, M.L.; BELTRÁN, S. Identification of anthocyanin derivatives in grape skin extracts and red wines by liquid chromatography with diode array and mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 847, p.83-90, 1999.
- RIZZON, L.A.; MIELE, A. Avaliação da c. Cabernet Sauvignon para elaboração de vinho tinto. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 192-198, 2002.
- ROLLE, L., TORCHIO, F., GIACOSA, S., *et al.* "Modifications of mechanical characteristics and phenolic composition in berry skins and seeds of Mondeuse winegrapes throughout the on-vine drying process", **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 89, n. 11, p. 1973–1980, 2009.

- SHI, P., SONG, C., CHEN, H., *et al.* "Foliar applications of iron promote flavonoids accumulation in grape berry of *Vitis vinifera* cv. Merlot grown in the iron deficiency soil", **Food Chemistry**, v. 253, n.2017, p. 164–170, 2018.
- SWATHI, A. S., JEGADEESWARI, D., CHITDESHWARI, T., Kavitha, C. Effect of foliar nutrition of calcium and boron on the yield and quality attributes of grape, **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, v. 8, n. 3, p. 3625–3629, 2019.
- SWIETLIK, D. Zinc nutrition in horticultural crops. p. 109-118. In: J. Janick (ed.). Horticultural Reviews. **John Wiley & Sons, Inc.**, 1999.
- TADAYON, M. S., MOAFPOURIAN, G. "Effects of Exogenous epi-brassinolid, zinc and boron foliar nutrition on fruit development and ripening of grape (*Vitis vinifera* L. clv. 'Khalili')", **Scientia Horticulturae**, v. 244, n. 17, p. 94–101, 2019.
- TARIQ, M., SHARIF, M., SHAH, Z., KHAN, R. Effect of foliar application of micro-nutrients on the yield and quality of sweet orange (*Citrus sinensis* L.). **Pakistan Journal of Biological Sciences**, v.10, p. 1823–1828, 2007.
- TOALDO, I. M., CRUZ, F. A., ALVES, T. D. L., *et al.* "Bioactive potential of *Vitis labrusca* L. grape juices from the Southern Region of Brazil: Phenolic and elemental composition and effect on lipid peroxidation in healthy subjects", **Food Chemistry**, v. 173, p. 527–535, 2015.
- TOALDO, I. M., VAN CAMP, J., GONZALES, G. B., *et al.* "Resveratrol improves TNF- α -induced endothelial dysfunction in a coculture model of a Caco-2 with an endothelial cell line", **Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 36, p. 21–30, 2016.
- VASCONCELOS, M.C., GREVEN, M., WINEFIELD, C.S., TROUGHT, M.C., RAW, V. The flowering process of *Vitis vinifera*: a review. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 60, p. 411–434, 2009.
- VRČEK, I. V., BOJIĆ, M., ŽUNTAR, I., *et al.* "Phenol content, antioxidant activity and metal composition of Croatian wines deriving from organically and conventionally grown grapes", **Food Chemistry**, v. 124, n. 1, p. 354–361, 2011.
- WILL, S., EICHERT, T., FERNÁNDEZ, V., *et al.* "Absorption and mobility of foliar-applied boron in soybean as affected by plant boron status and application as a polyol complex", **Plant and Soil**, v. 344, n. 1, p. 283–293, 2011.
- WOJCIK, P., WOJCIK, M. "Effects of boron fertilization on "Conference" pear tree vigor, nutrition, and fruit yield and storability", **Plant and Soil**, v. 256, n. 2, p. 413–421, 2003.
- ZHENG, Y.J.; DUAN, Y.T.; ZHANG, Y.F.; PAN, K.H.; LI, J.M.; HUANG, W.D. Determination of Organic Acids in Red Wine and Must on Only One RP-LC-Column Directly After Sample Dilution and Filtration. **Chromatographia**, v.69, Full Short Communication, 2009.

ZHOU, F.G., PENG, S.A., LIU, Y.Z.; WEI, Q.J., HAN, J., ISLAM, M.Z. The physiological and nutritional responses of seven different citrus rootstock seedlings to boron deficiency. **Trees**, v. 28, p. 295–307, 2014.

ZHU, S., LIANG, Y., GAO, D., *et al.* Spraying foliar selenium fertilizer on quality of table grape (*Vitis vinifera* L.) from different source varieties. **Scientia Horticulturae**, v. 218, p. 87–94, 2017.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As composições fenólica e elementar foram determinadas em uvas e vinhos Merlot (*Vitis vinifera*) provenientes de tratamentos com diferentes concentrações de boro, aplicadas diretamente no cacho da uva. Além do perfil fenólico e elementar, este trabalho demonstrou os impactos da aplicação de boro na produtividade da videira, na maturação tecnológica das uvas bem como sua influência nos componentes da parede celular da casca das uvas.

As análises dos parâmetros produtivos demonstraram que a produtividade do vinhedo aumentou com a aplicação de boro em relação as uvas que não foram submetidas a aplicação exógena desse micronutriente. Os impactos da aplicação de boro foram evidenciados principalmente no segundo ano de estudo, safra 2019, resultado este que pode ser atribuído à reserva de boro existente na planta decorrente da aplicação na safra anterior. A aplicação direta de diferentes concentrações de boro no cacho manteve as características físico-química das uvas, apresentando boa maturação tecnológica. No entanto, nas duas safras avaliadas, a adição de boro diretamente no cacho influenciou significativamente na concentração dos ácidos orgânicos, principalmente no teor do ácido tartárico. Através da análise discriminante linear (ADL) foi possível observar clara separação entre as amostras, de acordo com a concentração de boro aplicada diretamente no cacho das uvas, independente da safra.

Este trabalho abordou pela primeira vez a aplicação direta de boro no cacho como uma ferramenta de manutenção e o melhoramento da qualidade da uva e vinho. A aplicação de boro influenciou significativamente no perfil de compostos fenólicos individuais das uvas e dos vinhos, principalmente os ácidos fenólicos e as antocianinas. A análise de componentes principais demonstrou que as amostras de uva foram separadas de acordo com as concentrações de boro aplicadas no cacho de acordo com o perfil fenólico. A composição elementar das uvas e dos vinhos foi influenciada pela aplicação de boro. Aplicação desse micronutriente diretamente nos cachos proporcionou maior concentração de boro nas uvas e nos vinhos quando comparado a amostra controle. O teor do boro aumentou gradativamente de acordo com as concentrações aplicadas nas uvas.

As análises histológicas demonstraram, para as duas safras avaliadas, que a adição de boro influenciou na integridade da estrutura da parede celular e na composição dos tecidos da casca da uva, uma vez que as amostras adicionadas de boro apresentaram maior

número de camadas de células na casca, paredes espessas e maior distribuição de polifenóis no tecido celular quando comparado com a amostra controle.

A partir desses resultados, pode-se observar que a aplicação direta de boro no cacho das uvas apresentou impacto positivo na composição fitoquímica das uvas e vinhos nas duas safras estudadas. Diante do exposto, com a realização deste trabalho sugere-se que a aplicação direta de boro no cacho das uvas é uma alternativa eficiente que pode ser empregada nas práticas vitícolas, sem interferir de forma adversa na composição química da uva e do vinho.