



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

TRILÍCIA MARGARIDA GOMES

PERFIL FENÓLICO, COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E BIOACESSIBILIDADE *IN VITRO* DE CASCA, POLPA E SEMENTE DE UVAS. INFLUÊNCIA DE FERTILIZANTES NATURAIS NA PRODUTIVIDADE DA VIDEIRA E NA COMPOSIÇÃO FENÓLICA DO MOSTO E DO VINHO.

Florianópolis

2020

TRILÍCIA MARGARIDA GOMES

PERFIL FENÓLICO, COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E BIOACESSIBILIDADE *IN VITRO* DE CASCA, POLPA E SEMENTE DE UVAS. INFLUÊNCIA DE FERTILIZANTES NATURAIS NA PRODUTIVIDADE DA VIDEIRA E NA COMPOSIÇÃO FENÓLICA DO MOSTO E DO VINHO.

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marilde T. Bordignon Luiz

Florianópolis

2020

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

Gomes, Trilicia

Perfil fenólico, composição elementar e bioacessibilidade in vitro de casca, polpa e semente de uvas. Influência de fertilizantes naturais na produtividade da videira e na composição fenólica do mosto e do vinho. / Trilicia Gomes ; orientadora, Marilde T. Bordignon Luiz, 2020.
140 p.

Tese (doutorado) - 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. Ciência dos alimentos. 3. Compostos bioativos . 4. Digestão in vitro. 5. Uva e vinho. I. Bordignon Luiz, Marilde T.. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos. III. Título.

TRILÍCIA MARGARIDA GOMES

PERFIL FENÓLICO, COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E BIOACESSIBILIDADE *IN VITRO* DE CASCA, POLPA E SEMENTE DE UVAS. INFLUÊNCIA DE FERTILIZANTES NATURAIS NA PRODUTIVIDADE DA VIDEIRA E NA COMPOSIÇÃO FENÓLICA DO MOSTO E DO VINHO.

.

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

Prof.^a Dr.^a Eliana Fortes Gris
Universidade de Brasília

Prof.^o Dr.^o Alberto Fontanella Brighenti
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr.^a Vivian Maria Burin
Orientadora - 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 doutor em Ciência dos Alimentos.

Prof.^a Dr.^a Ana Carolina Maiosonnave Arisi
Coordenadora do Programa

Prof.^a Dr.^a Marilde T. Bordignon-Luiz
Orientadora - Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 2020.

Dedico a minha mãe Margarida.

Meu grande exemplo de vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que sempre me deu força e perseverança para nunca desistir apesar das dificuldades.

À família, especialmente aos meus pais, Margarida e Edi, as meus irmãos Najá, Trícia e Tricília, meu anjo da guarda, pelo apoio, compreensão e incentivo constante. Obrigada a todos pelo inestimável amor, carinho e por acreditarem em mim!

À minha orientadora, Profa. Dra. Marilde T. Bordignon Luiz pela oportunidade da realização deste trabalho, orientações e ensinamentos. Obrigada pelo seu exemplo como profissional e pela confiança depositada ao longo deste estudo.

À Profa. Dra. Vívian M. Burin pelos grandiosos auxílios prestados em todos os momentos solicitados, pelo apoio, atenção e por compartilhar seus conhecimentos.

À Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina – Epagri, Estação Experimental de São Joaquim e Videira, pelo apoio técnico, em especial aos pesquisadores Alberto Briguenti e Vinícius Caliarí que contribuíram para a realização deste trabalho.

À Vinícola Francioni e ao Instituto Federal de Santa Catarina, pelo suporte durante este trabalho. Agradeço, em especial a Profa. Dra. Carolina P. Panceri, pela amizade, orientação e contribuição na realização deste trabalho.

Aos pesquisadores do Laboratório de Espectrometria Atômica e de Massa da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, em especial ao Prof. Dr. Jefferson S. de Gois.

Aos nossos colegas e amigos do Laboratório de Bioquímica de Alimentos: Isabela, Saionara, Isabel, Maiara, Jeferson, Carla, Robson, Rhaine, Luiza e Thalita por todas as contribuições e pelos bons momentos juntos.

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

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação pelos ensinamentos.

Aos demais amigos, colegas e funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos.

A CAPES pelo auxílio financeiro concedido durante a realização deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho, meu humilde e eterno muito obrigada!

“Feliz é aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”
(Cora Carolina)

RESUMO

O presente trabalho apresenta como objetivos caracterizar a casca, polpa e semente de uvas *Vitis labruca* L. e uvas híbridos, quanto ao perfil fenólico, composição elementar e potencial antioxidante, avaliar a bioacessibilidade dos fenólicos e a composição elementar sob efeito do processo de digestão gastrointestinal *in vitro* das uvas Bordô e Niágara Branca e avaliar a influência da aplicação de diferentes concentrações de metassilicato de sódio e cloreto de cálcio sobre a produtividade da videira e nas características fitoquímicas de uvas e vinhos Sauvignon Blanc. As diferentes partes (casca, polpa e semente) das uvas Isabel, Grano d'Oro, Concord e Goethe, foram caracterizadas quanto à composição fenólica, elementar e seu potencial antioxidante. A bioacessibilidade dos fenólicos e composição elementar sob efeito do processo de digestão gastrointestinal *in vitro* das variedades Bordô e Niágara Branca foram analisadas quanto a composição fenólica, composição elementar e atividade antioxidante. Os efeitos de diferentes concentrações de metassilicato de sódio e cloreto de cálcio sobre a produtividade e características fitoquímicas da uva Sauvignon Blanc e seu respectivo vinho. Os fertilizantes foram aplicados em diferentes concentrações diretamente na uva durante a maturação. Os mostos e os vinhos foram analisados quanto a composição fenólica e capacidade antioxidante, e o vinhedo quanto a produtividade. Os resultados encontrados demonstraram que entre os diferentes constituintes das uvas, as sementes apresentaram maior concentração de polifenóis totais e maior capacidade antioxidante, nas cascas foi encontrado maiores valores de antocianinas monoméricas totais e ácidos fenólicos. A composição elementar mostrou diferenças significativas entre os diferentes constituintes da uva, as cascas apresentaram maior concentração de microelementos e metais. Nas condições do estudo, destaca-se o perfil fenólico da variedade Goethe, sendo inédita a caracterização da composição fenólica e elementar dessa uva. As uvas Bordô e Niágara Branca apresentaram mudanças no perfil fenólico e elementar nas cascas, polpas e sementes quanto as diferentes fases da digestão *in vitro*. A capacidade antioxidante de maneira geral, não diminuiu após a digestão *in vitro*, sugerindo uma alta bioacessibilidade das substâncias bioativas. A aplicação de metassilicato de sódio e cloreto de cálcio em diferentes concentrações influenciou a produtividade do vinhedo, a concentração de polifenóis totais e o potencial antioxidante das uvas. Além disso, a concentração de polifenóis individuais também foi influenciada, com destaque para os ácidos fenólicos e o *trans*-resveratrol. Diante disso, conclui-se que a aplicação de sais inorgânicos na uva demonstrou ser uma alternativa de fertilizantes naturais por aumentar o rendimento da videira sem prejudicar as características fitoquímicas das uvas e seus produtos derivados. As sementes, cascas e polpas de uva apresentaram diferenças no perfil fenólico e elementar, e os resultados demonstraram características específicas da matriz de uva quanto à composição e bioacessibilidade de seus fenólicos e minerais predominantes, sugerindo seus constituintes como interessantes fontes de bioativos ou como ingredientes funcionais para a nutrição humana.

Palavras-chave: Digestão *in vitro*. Silício. Cálcio. Composição fenólica.

ABSTRACT

The present work has as main objective to characterize the skin, pulp and seed of *Vitis labrusca* L. grapes and hybrid grapes, regarding the phenolic profile, elemental composition and antioxidant potential. In addition, the bioaccessibility of phenolic compounds and the elemental composition under the effect of *in vitro* gastrointestinal digestion process of Bordô and Niagara grapes were evaluated. This work also investigated the influence of different concentrations of sodium metasilicate and calcium chloride on sprays vine productivity and on phytochemical characteristics of grapes and Sauvignon Blanc wines. The different parts (skin, pulp and seed) of the grapes: Isabel, Grano d'Oro, Concord and Goethe, were characterized in terms of their phenolic, elemental composition and their antioxidant potential. The bioaccessibility of phenolic compounds and elemental composition under the effect of the *in vitro* gastrointestinal digestion process of Bordo and Niagara varieties were analyzed for phenolic composition, elemental composition and antioxidant activity. The bioaccessibility of phenolic compounds and elemental composition under the effect of the *in vitro* gastrointestinal digestion process of Bordo and Niagara varieties were analyzed for phenolic composition, elemental composition and antioxidant activity. To evaluate the effects of different concentrations of sodium metasilicate and calcium chloride. The fertilizers were sprayed in different concentrations directly to the cluster during ripening. The musts and wines were analyzed for phenolic composition and antioxidant capacity and the vineyard for productivity. The results found showed that among the different parts of the grapes, the seeds had a higher concentration of total polyphenols and a greater antioxidant potential, in the skin higher values of total monomeric anthocyanins and phenolic acids were found. The elemental composition showed significant differences between the different parts of the grape, the peel showed a higher concentration of microelements and metals. Under the conditions of the study, the phenolic profile of the variety Goethe stands out, being unprecedented the characterization of the phenolic and elemental composition of this grape. Bordô and Niagara grapes showed changes in phenolic and elemental profile in the skin, pulps and seeds in terms of different stages of *in vitro* digestion. The antioxidant capacity in general, did not decrease after digestion *in vitro*, suggesting a high bioaccessibility of bioactive substances. The sprays of sodium metasilicate and calcium chloride in different concentrations influenced vine productivity, the concentration of total polyphenols and the antioxidant potential of the grapes. In addition, the concentration of individual polyphenols was also influenced, with emphasis on phenolic acids and *trans*-resveratrol. Therefore, it is concluded that the application of inorganic salts in the grape proved to be an alternative to natural fertilizers because it increases the yield without impair the phytochemical characteristics of the grapes and their derived products. Grape seeds, skins and pulps showed differences in the phenolic and elemental profile, and the results demonstrated specific characteristics of the grape matrix in terms of composition and bioaccessibility of its predominant phenolics and minerals, suggesting its constituents as interesting sources of bioactive or as functional ingredients for human nutrition.

Keywords: Digestion *in vitro*. Silicon. Calcium. Phenolic composition.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1.

Figura 1. Regiões de viticultura no Estado de Santa Catarina	21
Figura 2. Uvas variedade Bordô (A), Grano d'Oro (B), Concord (C), Isabel (D), Niágarara Branca (E), Goethe (F) e Sauvignon Blanc (G).....	24
Figura 3. Esquema anatômico da baga de uva	27
Figura 4. Principais ácidos orgânicos da uva e do vinho.	30
Figura 5. Estrutura geral de ácidos fenólicos e estilbenos presentes na uva e no vinho.....	34
Figura 6. Principais flavonoides da uva e do vinho.	35
Figura 7. Estrutura química do radical ABTS	45
Figura 8. Estrutura química do radical DPPH	45
Figura 9. Formação do complexo (Fe ²⁺ -TPTZ) após redução do Fe ³⁺ por um antioxidante	45

Capítulo 2.

Figura 1. Capacidade antioxidante determinado pelos métodos DPPH, ABTS e FRAP (μM TEAC/g) para casca, semente e polpa das variedades Goethe, Concord, Isabel Precoce e Grano d'Oro.	73
---	----

Capítulo 3.

Figura 1. Estimativa da capacidade de redução Folin-Ciocalteu, e capacidade antioxidante de uvas inteiras, cascas, polpas e sementes de uvas Niágara Branca (A) e Bordô (B), antes e após a digestão <i>in vitro</i>	98
Figura 2. Alterações na concentração das substâncias fenólicas das uvas Niágara Branca (A) e Bordô (B), durante a digestão <i>in vitro</i> , agrupadas por classe.	99

Capítulo 4.

Figura 1. Dados climáticos obtidos durante as fases fenológicas das uvas Sauvignon Blanc, ciclos 2016/2017 e 2017/2018.....	117
Figura 2. Análise de Componentes Principais (PCA) com os resultados para atributos da planta, características qualitativas e ácidos orgânicos da uva. °Brix, sólidos solúveis totais; AT, acidez total; Kg/planta, produção por planta; ton/ha, produtividade estimada; NCP, número de cachos por planta; PC, peso do cacho; Si controle, amostra de controle de silício; Si 4 g/L, aplicação	

de metassilicato de sódio a 4 g/L; Si 8 g/L, aplicação de metassilicato de sódio a 8 g/L; Si12 g/L, aplicação de metassilicato de sódio a 12 g/L; Ca Controle, amostra de controle de cálcio; Ca 5 g/L, aplicação de 5 g/L de cloreto de cálcio; Ca 10 g/L, aplicação de 10 g/L de cloreto de cálcio; Ca 1,5%, aplicação de 1,5% de cloreto de cálcio. 123

Figura 3 Análise dos componentes principais do perfil fenólico do vinho proveniente das uvas com aplicação de silício, safras 2017 (A) e 2018 (B) e cálcio, safras (C) e (D) Controle Si, amostra controle silício; Si 4 g/L, aplicação de 4 g/L de metassilicato de sódio; Si 8 g/L, aplicação de 8 g/L de metassilicato de sódio; Si12 g/L, aplicação de metassilicato de sódio a 12 g/L; Controle de Ca, amostra controle de cálcio; Ca 5 g/L, aplicação de 5 g/L de cloreto de cálcio; Ca 10 g/L, aplicação de 10 g/L de cloreto de cálcio; Ca 1,5%, aplicação de 1,5% de cloreto de cálcio. 130

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos para uvas de diferentes variedades	63
Tabela 2. Composição fenólica (mg/g) das casca, polpa e semente, das variedades de uva Goethe, Isabel Precoce, Concord e Grano d'Oro.....	67
Tabela 3. Fenólicos individuais (mg/g) da cascas, polpas e sementes das variedades de uva Goethe, Concord, Isabel e Grano d'Oro.....	68
Tabela 4. Fenólicas individuais (mg/g) da casca, polpa e semente das variedades de uva Goethe, Concord, Isabel Precoce e Grano d'Oro	70
Tabela 5. Antocianinas individuais (mg/g) presentes na casca na casca das variedades de uva Goethe, Concord, Isabel Precoce e Grano d'Oro	72

Capítulo 3.

Tabela 1. Características físico-químicas das uvas <i>Vitis labrusca</i> L. utilizadas no estudo.....	90
Tabela 2. Perfil fenólico individual e capacidade antioxidante (mg/100 g peso seco) dos constituintes (casca, polpa e semente) das uvas Niágara Branca e Bordô.....	92
Tabela 3. Composição elementar da casca, polpa e semente da uva Niágara Branca e Bordô	96

Capítulo 4.

Tabela 1. Resultados dos atributos produtivos do vinhedo e características do cacho da variedade Sauvignon Blanc aplicado em diferentes doses de cloreto de cálcio e metassilicato de sódio.	118
Tabela 2. Influência de diferentes doses de metassilicato de sódio e cloreto de cálcio no manejo do vinhedo sobre os atributos dos mosto e dos vinhos Sauvignon Blanc.....	120
Tabela 3. Concentração de fenólicos individuais (mg/L) e capacidade antioxidante para mosto e vinhos produzidos com uvas controle e uvas com diferentes doses de metassilicato de sódio e cloreto de cálcio.	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABTS: ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin) 6-ácido sulfônico
- ACP: análise de componentes principais
- ANOVA: análise de Variância
- CLAE: cromatografia líquida de alta eficiência
- DAD: detector de arranjo de diodo
- DMACA: 4-dimetilaminocinamaldeído
- DPPH – 2,2-difenil-1-picrilhidrazila
- FC: Folin-Ciocalteu
- FRAP – Poder antioxidante de redução do íon férrico
- ICP-OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
- OIV: Organização internacional da Vinha e do Vinho
- SST: sólidos solúveis totais
- TROLOX: 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico
- UV-Vis: ultravioleta-visível

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
OBJETIVOS	17
CAPÍTULO 1 –	19
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
1.1 VITICULTURA NO BRASIL E NO ESTADO DE SANTA CATARINA.....	20
1.2 UVA	22
1.3 PRINCIPAIS SUBSTÂNCIAS DA UVA E DO VINHO	26
1.3.1 Açúcares	28
1.3.2 Álcoois.....	29
1.3.3 Ácidos orgânicos.....	30
1.3.4 Minerais	31
1.3.5 Substâncias fenólicas.....	32
1.4 PROPRIEDADES BIOATIVAS DAS SUBSTÂNCIAS FENÓLICAS DA UVA	39
1.5 BIOACESSIBILIDADE E BIODISPONIBILIDADE DE POLIFENÓIS	39
1.5.1 Sistema digestivo humano	39
1.5.2 Biodisponibilidade e bioacessibilidade	41
1.6 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE.....	43
1.7 USO DE FERTILIZANTES NATURAIS NA VIDEIRA	46
REFERÊNCIAS	48
CAPÍTULO 2-COMPOSIÇÃO FITOQUÍMICA E ELEMENTAR DE UVAS HIBRÍDOS. CARACTERIZAÇÃO DA CASCA, POLPA E SEMENTE DAS UVAS...	60
1 INTRODUÇÃO	60
2 MATERIAL E MÉTODOS	61
2.1 REAGENTES QUÍMICOS	61
2.2 AMOSTRAS.....	62
2.3 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA.....	63
2.4 ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA.....	63
2.5 COMPOSIÇÃO DE FENÓLICOS INDIVIDUAIS E ÁCIDOS ORGÂNICOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA	64
2.6 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR POR ICP-OES	64
2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	65
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66

3.1 COMPOSIÇÃO FITOQUÍMICA DA CASCA, POLPA E SEMENTE.....	66
3.2 POTENCIAL ANTIOXIDANTE	72
3.5 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR POR ICP-MS	74
4 CONCLUSÃO	78
5 REFERÊNCIAS	79
CAPÍTULO 3-<u>B</u>BIOACESSIBILIDADE DOS PRINCIPAIS FENÓLICOS E MICRONUTRIENTES DE UVAS TINTAS E BRANCAS UTILIZANDO A DIGESTÃO <i>IN VITRO</i>	83
1 INTRODUÇÃO	84
2 MATERIAL E MÉTODOS	86
2.1 REAGENTES QUÍMICOS	86
2.2 AMOSTRAS.....	86
2.3 DIGESTÃO GASTROINTESTINAL <i>IN VITRO</i>	87
2.4 ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA.....	88
2.5 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO FENÓLICA E ÁCIDOS ORGÂNICOS POR CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE).....	88
2.6 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR POR ICP-OES	89
2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	89
3 RESULTADO E DISCUSSÃO	90
3.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA UVA, PERFIL FENÓLICO INDIVIDUAL DA CASCA, POLPA E SEMENTE DAS UVAS BORDÔ E NIÁGARA BRANCA.	90
3.2 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR POR ICP-OES	95
3.3 MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO DA UVA, CASCA, POLPA E SEMENTE DURANTE A DIGESTÃO <i>IN VITRO</i>	97
4 CONCLUSÕES	104
5 REFERÊNCIAS	105
CAPÍTULO 4-<u>A</u>ALTERAÇÕES NOS ATRIBUTOS PRODUTIVOS DO VINHEDO E NA COMPOSIÇÃO FITOQUÍMICA DA UVA E DO VINHO RESULTANTES DA APLICAÇÃO DE SILÍCIO E CÁLCIO NA VIDEIRA.	109
1 INTRODUÇÃO	110
2 MATERIAL E MÉTODOS	112
2.1 REAGENTES QUÍMICOS	112
2.2 PLANTAS E TRATAMENTOS	112

2.3 DADOS CLIMÁTICOS.....	113
2.4 ATRIBUTOS PRODUTIVOS DO VINHEDO E PARÂMETROS ENOLÓGICOS	113
2.5 ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA.....	114
2.6 ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO FENÓLICOS INDIVIDUAIS E ÁCIDOS ORGÂNICOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA.....	114
2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	115
3 RESULTADO E DISCUSSÃO	116
3.1 CLIMA.....	116
3.2 EFEITO DE FERTILIZANTES NATURAIS NOS ATRIBUTOS PRODUTIVOS DO VINHEDO E QUALIDADE DA UVA E DO VINHO.....	118
3.3 ALTERAÇÕES NA COMPOSIÇÃO FENÓLICA E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE EM MOSTO E VINHO DE UVA COM APLICAÇÃO DE METASSILICATO DE SÓDIO E CLORETO DE CÁLCIO.	123
4 CONCLUSÃO.....	131
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	132
5 REFERÊNCIAS.....	134

INTRODUÇÃO

Diversos estudos epidemiológicos relatam correlação positiva entre a ingestão de alimentos ricos em polifenóis e a redução do risco de doenças crônico-degenerativas, como Alzheimer, diabetes e aterosclerose (BADSHAH; KIM; KIM, 2015; DU *et al.*, 2016).

As propriedades bioativas de polifenóis são estudadas em uvas e seus constituintes, extratos e vinhos, principalmente de variedades *V. vinifera*. As substâncias fenólicas são responsáveis pela elevada capacidade antioxidante *in vitro* de vinhos de uvas viníferas (ARCARI *et al.*, 2013; BURIN *et al.*, 2014; GRIS *et al.*, 2013). Não obstante, um elevado potencial antioxidante *in vitro* foi reportado para uvas, vinhos e sucos de variedades da espécie *V. labrusca* (GOMES *et al.*, 2019; TOALDO *et al.*, 2015). A caracterização da casca, polpa e semente das uvas labrusca e híbridos, gera perspectivas de contribuição com apelo da composição das uvas, promovendo a agregação de valor aos produtos e a valorização dos derivados.

A bioacessibilidade dos polifenóis depende de uma variedade de fatores, incluindo a liberação a partir da matriz durante a digestão gastrointestinal, o metabolismo pela microbiota intestinal, a eficiência da sua passagem transepitelial, a absorção celular, o metabolismo intracelular, a distribuição e a excreção (ACUÑA-AVILA *et al.*, 2016; HAAS *et al.*, 2018; SALVIA-TRUJILLO *et al.*, 2015). A bioacessibilidade das substâncias fenólicas encontradas nos alimentos deve ser considerada, visto que a potencial biodisponibilidade destas substâncias é dependente da mesma (PINEDA-VADILLO *et al.*, 2017). Considerando as dificuldades na realização de um estudo *in vivo* destes componentes durante a passagem pelo trato gastrointestinal, metodologias *in vitro* foram desenvolvidas como uma alternativa, onde é realizada uma simulação das condições do processo de digestão no trato gastrointestinal. O presente estudo elucidar a influência de cada parte da uva na bioacessibilidade das substâncias bioativas do fruto e as mudanças que ocorrem na concentração destas substâncias durante o processo de digestão.

Os fertilizantes naturais são uma classe emergente de produtos de manejo de culturas que visam a modulação do estresse das culturas para aumentar a produtividade (YAKHIN *et al.*, 2016). Este mecanismo está diretamente relacionado com o aumento dos níveis de metabólitos secundários como as fitoalexinas (XU *et al.*, 2014; ZARZECKA *et al.*, 2017). Algumas fitoalexinas têm amplo espectro de atividade antipatogênica e seu acúmulo nas plantas pode promover a resposta de defesa do hospedeiro (MENDOZA *et al.*, 2013). Além

disto, esses metabolitos também influenciam nas características da uva e atuam como substâncias bioativas em humanos (TOALDO et al., 2015). A influência de tratamentos com fertilizantes naturais na composição fitoquímica dos frutos e seus produtos não é frequentemente relatada na literatura.

As variedades de uvas europeias, quando cultivadas em condições ambientais favoráveis para o desenvolvimento do fungo, como a região de altitude do estado de Santa Catarina, que é caracterizada por verões quentes e úmidos. Neste contexto buscando prevenir a ação dos fungos, existe uma necessidade de aplicações preventivas de fungicidas em grande escala para controlar está moléstia fúngica (JACKSON, 2008a). Este controle químico de doença da planta resulta no aumento dos custos de produção, além de oferecer uma série de riscos à saúde humana, animal e ambiental, e resultando em alterações nas características químicas da uva. Torna-se imprescindível a realização de estudos com alternativas (fertilizantes naturais), que identifiquem a eficiência destes produtos alternativos e viabilizem aos produtores novas opções que, permitam a obtenção de uma maior qualidade da uva e do vinho produzidos, seguindo as tendências atuais de mercado interno e externo, os quais oferecem os melhores retornos econômicos (GIOVANNINI, 2014).

A presente tese está estruturada na forma de capítulos. No Capítulo 1, de revisão bibliográfica, são abordados os principais aspectos das uvas do gênero *Vitis*, com enfoque na viticultura no Brasil e no estado de Santa Catarina. A revisão descreve a composição química das diferentes constituintes da uva (casca, polpa e semente) e do vinho. Esta revisão também contempla as definições dos termos bioacessibilidade e biodisponibilidade e descreve sobre a importância destas análises na avaliação da composição bioativa dos alimentos. Além disso discorre sobre a aplicação de sais inorgânicos na videira como fertilizantes naturais e a influência na composição fitoquímica dos frutos e seus produtos.

No capítulo 2 foi investigado a composição fitoquímica das diferentes constituintes da uva tinta e branca, casca, polpa e semente das variedades *Vitis labrusca* L.: Grano d'Oro e Concord e variedades híbridos: Isabel e Goethe e a contribuição de cada parte na bioatividade do fruto.

No capítulo 3 foi avaliada a influência das diferentes etapas da digestão *in vitro*, oral, gástrica e intestinal, na liberação da composição fenólica e elementar da uva, casca, polpa e semente, uva tinta (variedade Bordô) e uva branca (variedade Niágara Branca). Além disso, a bioacessibilidade das substâncias presentes na matriz foi avaliada.

No capítulo 4 foi investigada a influência da aplicação de diferentes concentrações de sais inorgânicos na uva Sauvignon Blanc durante a maturação, sobre a produtividade dos vinhedos, composição fenólica e capacidade antioxidante dos mostos e vinhos.

OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi caracterizar cascas, polpa e sementes de uvas *Vitis labrusca* L. e híbridos, quanto ao perfil fenólico, capacidade antioxidante e composição elementar, avaliar a bioacessibilidade das substâncias fenólicas e composição elementar sob efeito do processo de digestão gastrointestinal *in vitro* da variedade de uva tinta Bordô e da variedade Niágara Branca, investigando a composição de cada fase da digestão (oral, gástrica e intestinal). Também tem como objetivo avaliar os efeitos de diferentes concentrações de metassilicato de sódio e cloreto de cálcio sobre a produtividade e características fitoquímicas da uva Sauvignon Blanc e seus respectivos vinhos.

Objetivos específicos

Capítulo 2- Composição fitoquímica e elementar de variedades híbridos. Caracterização da casca, polpa e semente das uvas.

- Caracterizar quanto a composição fenólica individual, as cascas, polpa e sementes de uvas das variedades *Vitis Labrusca* L. (Concord, e Grano d'Oro) e híbridos (Goethe e Isabel), cultivadas em Santa Catarina, utilizando cromatografia líquida de alta eficiência.
- Quantificar os compostos fenólicos e determinar o potencial bioativo utilizando métodos antioxidantes nas três diferentes partes da uva (casca, polpa e semente) de cada variedade.
- Caracterizar a composição elementar da casca, polpa e semente das variedades avaliadas, utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).
- Correlacionar os dados quanto a composição fenólica, composição elementar e atividade antioxidante das diferentes partes de cada variedade.

Capítulo 3- Bioacessibilidade dos principais fenólicos e micronutrientes de uvas tintas e brancas utilizando a digestão in vitro

- Caracterizar quanto a composição fenólica, elementar e capacidade antioxidante as cascas, polpas e sementes das uvas Niágara Branca e Bordô.
- Caracterizar quanto a composição fenólica e potencial bioativo a uva inteira, casca, polpa e semente de cada variedade durante digestão gastrointestinal *in vitro* (fração oral, gástrica, intestinal e não-digerível).

-Correlacionar os dados da bioacessibilidade quanto a composição fenólica, composição elementar e atividade antioxidante da uva inteira e das diferentes partes de cada variedade.

Capítulo 4 - Alterações nos atributos produtivos do vinhedo e na composição fitoquímica da uva e do vinho resultantes da aplicação de silício e cálcio na videira.

-Avaliar a influencia na produtividade da videira, da aplicação de metassilicato de sódio e cloreto de cálcio direcionada ao cacho da uva.

-Caracterizar quanto à composição fitoquímica e capacidade antioxidante, mosto e vinho produzidos apartir de uvas com aplicação de metassilicato de sódio e cloreto de cálcio.

-Avaliar a aplicação de diferentes concentrações de metassilicato de sódio e cloreto de cálcio e seu efeito sobre a composição do mosto e vinho.

**CAPÍTULO 1 –
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

1.1 VITICULTURA NO BRASIL E NO ESTADO DE SANTA CATARINA

A viticultura brasileira iniciou com a colonização portuguesa no século XVI, mas somente a partir da segunda metade do século XIX, com a imigração italiana, que se iniciou muitas das tradicionais regiões vitivinícolas atuais (FERREIRA; FERREIRA, 2016). O cultivo de uvas no Brasil ocupa uma área de 79.246.491 hectares, em 2019, foram colhidas 1.445.705 toneladas de uvas destinadas ao consumo *in natura* e produção de derivados como vinhos, sucos, concentrados, geleias e doces (IBGE, 2019). A região Sul concentra mais de 50 % da produção de uvas no país, representando a maior produtora nacional da fruta. Em 2019, foram produzidas 773.948 toneladas de uva na região, com rendimento médio de 19.242 kg/hectares, sendo que o Estado de Santa Catarina contribuiu com a produção nacional, com 59.525 toneladas em uma área de 1.441.601 hectares (IBGE, 2019).

A cadeia produtiva da uva tem grande relevância na economia, contribuindo para a sustentabilidade da agricultura familiar e industrial, e geração de empregos a partir de empreendimentos no território brasileiro (PROTAS; CAMARGO, 2011).

Devido às adaptações a condições climáticas a viticultura é desenvolvida tradicionalmente em regiões de clima temperado, subtropical e tropical. As regiões de viticultura de clima tropical compreendem o Noroeste do Estado de São Paulo, Norte de Minas Gerais e Vale do Sub-Médio São Francisco nos Estados de Pernambuco e Bahia (IBRAVIN, 2017). Na viticultura de clima temperado, destacam-se as regiões Sul e Sudeste, abrangendo os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, região Sul de Minas Gerais, e a região Sudeste do Estado de São Paulo. Mais de 90 % da produção de uvas em clima temperado são destinados ao processamento e fabricação de sucos, vinhos, e outros derivados (IBRAVIN, 2017; PROTAS; CAMARGO, 2011).

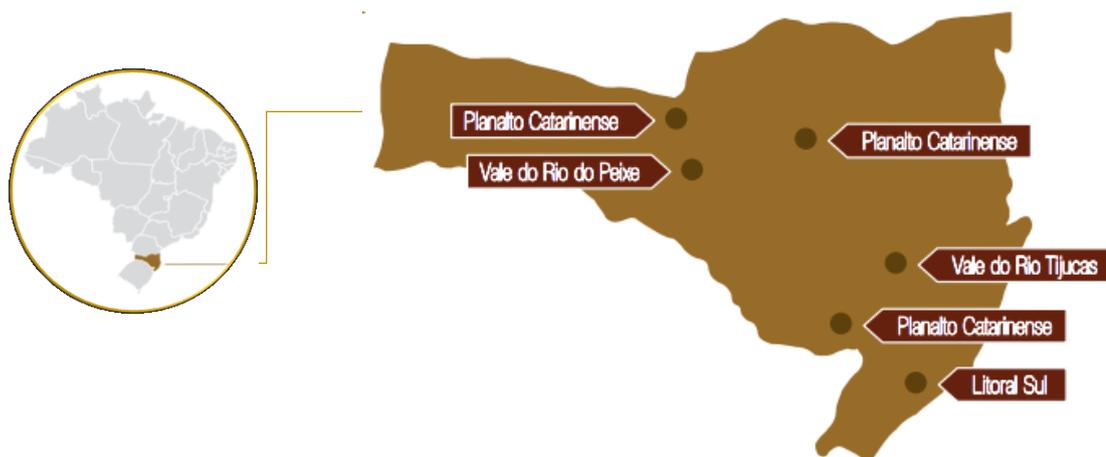
As primeiras mudas de uva plantadas pelos imigrantes italianos chegaram em 1878 na região de Urussanga (LOMBARDO, 2009), e em 1875 no Vale do Rio Tijucas e Nova Trento, que deram início a vitivinicultura catarinense (DESPLOBINS, 2003).

No Meio-oeste às margens do Rio do Peixe famílias italianas oriundas da Lombardia, se instalaram em 1884, como é o caso da família de Giuseppe Panceri que mantém suas atividades no setor vitivinícola desde então (LOMBARDO, 2009). A produção da uva e do vinho no meio-oeste catarinense, como na maioria do Brasil é constituída de uvas de origem americana e híbrido (IBRAVIN, 2017).

No Planalto Serrano do Estado de Santa Catarina regiões com maiores altitudes, tem se destacado na produção de vinhos, onde se pode ressaltar a região de São Joaquim a qual tem investido substancialmente na produção de vinhos finos. Essa região se localiza em altitudes que variam de 800 a 1.400m na latitude 28°S e na longitude 49°O, e caracteriza-se por apresentar as maiores altitudes da vitivinicultura brasileira. São Joaquim difere de outras regiões vitícolas do Brasil, sobretudo, por apresentar clima vitícola mais frio em relação às mesmas. Em consequência desse regime térmico, a duração do período entre a brotação e a colheita das uvas é maior em São Joaquim quando comparada com outras regiões vitícolas brasileiras. Devido a todos esses fatores citados, a região de São Joaquim é tida como uma região promissora para a produção de vinhos finos de elevada qualidade (BRIGHENTI; TONIETTO, 2011).

De acordo com o Decreto nº 8.198, de 20 de fevereiro de 2014 (BRASIL, 2014), que regulamenta a Lei nº 7.678, de 8 de novembro de 1988 (BRASIL, 1988) e dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, são zonas de produção vitivinícola no Estado de Santa Catarina, as regiões conhecidas como Litoral Sul Catarinense, Planalto Catarinense, Vale do Rio do Peixe e Vale do Rio Tijucas (Figura 1) (PROTAS; CAMARGO, 2011).

Figura 1. Regiões de viticultura no Estado de Santa Catarina



Fonte: Protas e Camargo (2011).

1.2 UVA

Hieróglifos no Antigo Egito recordam o cultivo de uvas, e a história atesta também que povos antigos da Grécia, Fenícia e Roma cultivavam uvas para a alimentação e produção de vinho. Mais tarde, o cultivo de uvas se espalhou pela Europa, norte da África e, finalmente, América do Norte. Videiras pertencentes ao gênero *Vitis* proliferaram naturalmente nas selvas da América do Norte, e era parte da dieta de muitos nativos americanos, mas foram considerados pelos colonizadores europeus como não adequadas para a produção de vinho (THIS; LACOMBE; THOMAS, 2006).

A família *Vitaceae* é constituída de 700 espécies, divididas em 12 gêneros, distribui-se nas regiões tropicais e subtropicais do planeta, até algumas áreas temperadas, como o vale do Reno, na Europa. A maior parte dos membros da família são espécies trepadeiras, dotadas de gavinhas (brotos ou inflorescências modificadas, que podem ter ventosas na extremidade). No gênero *Vitis*, as gavinhas crescem inserindo-se nas fendas da estrutura que a suporta, devido ao fototropismo negativo. Uma vez inseridas estas intumescem e aderem ao suporte, mantendo a planta elevada (HEYWOOD, 1993).

A espécie *Vitis vinifera L.*, é a principal espécie utilizada para a elaboração de vinhos e seus derivados no mundo. Destaca-se pela qualidade de seus frutos e pela harmonia dos seus vinhos. Seu cultivo é limitado, pois apresenta sensibilidade à doenças fúngicas que elevam o custo da produção. Pelas suas qualidades é amplamente utilizada em trabalhos de melhoramento genético (JACKSON, 2008a).

As uvas da variedade vinífera, são denominadas como variedades de uva fina, e são principalmente destinadas para a elaboração de vinhos. No estado de Santa Catarina, o cultivo desta espécie representa ainda pequena parcela da produção, a qual é principalmente destinada para elaboração de vinhos tranquilos e espumantes. Dentre as variedades mais cultivadas no Estado, estão Cabernet Sauvignon e Merlot entre as uvas tintas e Chardonnay e Sauvignon Blanc entre as variedades brancas (GIOVANINNI,2014).

As uvas americanas (*V. labrusca* e *V. bourquina*) foram introduzidas no Brasil no século XIX, em navios oriundos de Washington (EUA), com mudas da variedade Isabel (DALLANHOL; TONINI, 2012). Esta fértil variedade foi inicialmente plantada na Ilha dos Marinheiros, próxima a cidade de Rio Grande (extremo sul do Estado do Rio Grande do Sul) e logo se expandiu, substituindo as uvas europeias que ainda resistiam às condições climáticas desfavoráveis ao seu cultivo (AGUIAR, 2008).

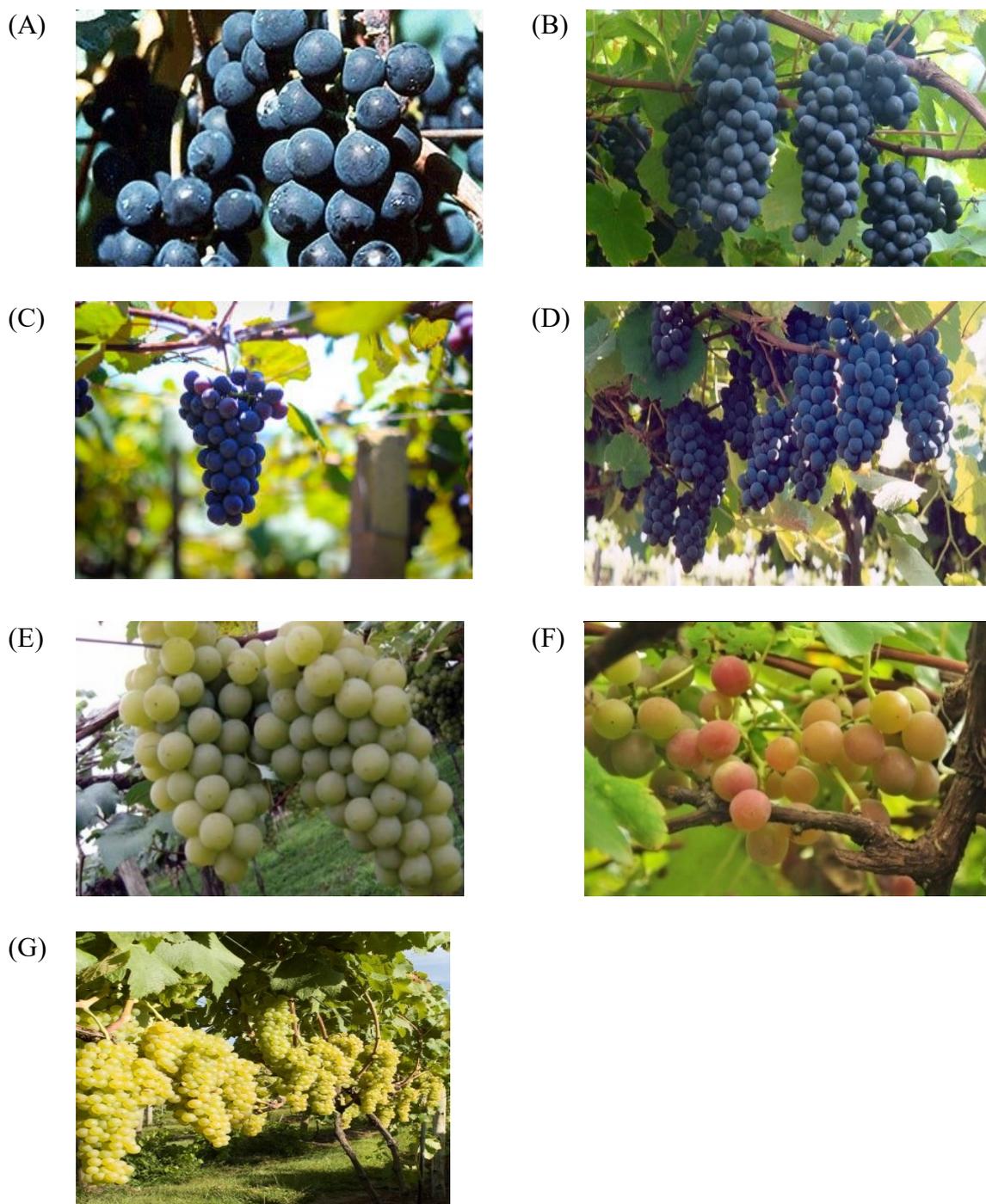
As uvas americanas têm a vantagem de serem mais resistentes a doenças quando comparada às viníferas, como o míldio, principal doença fúngica da videira no Brasil, além de mostrar boa adaptação às condições climáticas adversas (GIOVANINNI; MANFROI, 2009). O plantio de uvas com fácil cultivo e com riscos reduzidos garante uma atividade rentável aos viticultores e supre a demanda da indústria de suco e vinhos populares na região Sul do Brasil. As alternativas para este mercado consiste tradicionalmente em variedades *V. labrusca* (PROTAS; CAMARGO, 2011).

A denominação "uvas rústicas" ou "uvas comuns" é utilizada no Brasil para todas as cultivares de uvas americanas e híbridos de diferentes espécies de *Vitis*. No caso das cultivares de uvas labrusca, as características de sabor e aroma da uva são determinantes na preferência de muitos consumidores, seja para consumo *in natura*, vinhos (vinhos de mesa) e sucos (IBRAVIN, 2017).

No mercado nacional, as uvas comuns de mesa compreendem principalmente uvas americanas e híbridos naturais, como Niágara Rosada, Isabel e Niágara Branca, que são bastante apreciadas e respondem por 50 % do volume comercializado de uvas *in natura* (CAMARGO *et al.*, 2010). Híbridos são cruzamentos entre diferentes espécies de *Vitis*, muitas variedades híbridas apresentam qualidade sensorial similar às uvas finas (*V. vinifera*) associada à resistência as doenças fúngicas (míldio e oídio) e a elevada produtividade das uvas *V. labrusca* (GIOVANINNI; MANFROI, 2009).

A variedade Bordô (Figura 2A), originária dos Estados Unidos, é uma das principais uvas *V. labrusca* produzidas no Brasil. Na década de 1850, a variedade despertou interesse dos viticultores europeus devido à resistência ao oídio, fitopatia causada por fungos, que na época causava prejuízo à viticultura mundial (SÔNEGO, 2000). No Brasil, foi introduzida no Rio Grande do Sul em 1839, com o nome de Ives ou Folha de Figo, e sua expansão ocorreu rapidamente devido à sua fácil adaptação agrícola, alta produtividade e rusticidade. Esta variedade de uva tinta tem maior importância comercial em regiões com inverno definido, apresentando grande dificuldade de desenvolvimento em climas tropicais. Seus cachos são pequenos ou médios, com bagas pretas pequenas, polpa mucilaginosa e sementes pequenas. A variedade é bastante apreciada na atividade agroindustrial, pois permite aumentar a intensidade de cor de sucos e vinhos de cultivares com menor poder tintorial (GIOVANNINI, 2014).

Figura 2. Uvas variedade Bordô (A), Grano D'Oro (B), Concord (C), Isabel (D),
Niágara Branca (E), Goethe (F) e Sauvignon Blanc (G)



Fonte: Embrapa uva e vinho (2019)

A uva Grano d'Oro (Figura 2B), originada em Nova Trento, Santa Catarina, tem algumas das características semelhantes a uva Bordô, exceto pelo tamanho maior do cacho,

vigor e produtividade. Essas características são devido a origem da mesma, uma mutação geneticamente idêntica a uva Bordô, com alteração do porta-enxerto (GIOVANNINI, 2014; SCHUCK *et al.*, 2009).

A variedade Concord (Figura 2C), também conhecida como Bergerac, Francesa e Francesa Preta, é uma uva de alta produtividade e resistência a doenças fúngicas. Trata-se de uma variedade difundida nos Estados Unidos, especialmente em Nova York, onde foi desenvolvida no ano de 1849. No Brasil, a variedade foi introduzida no século XIX, no estado do Rio Grande do Sul, difundindo-se para Santa Catarina e Paraná, pois, apresenta dificuldade de adaptação em regiões tropicais, sendo recomendada apenas para regiões temperadas e subtropicais. Esta uva é principalmente destinada à produção de suco, devido às suas características aromáticas, mas também é consumida *in natura* e destinada a elaboração de vinhos de mesa. Apresentam maturação precoce, alta produtividade e resistência a doenças. Seus cachos são médios, com bagas médias e com casca fina susceptível ao rompimento em condições chuvosas na fase de maturação. O teor de sólidos solúveis varia de 14 a 18 °Brix e a acidez é relativamente baixa (BORGES *et al.*, 2014; RIZZON; MANFROI; MENEGUZZO, 1998).

A variedade Isabel é originária dos Estados Unidos (Figura 2D), foi introduzida no Brasil na década de 1830, tornando-se a principal variedade em área plantada do país (NIXDORF; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2010). É a variedade mais cultivada no Rio Grande do Sul e em Santa Catarina, representando 50 % do total de uvas produzidas, com menor expressão em regiões de climas tropicais, como São Paulo, Minas Gerais, Goiás e Mato Grosso. É bem adaptada às condições climáticas da região sul, seus vinhedos atingem de 80 a 100 anos, apresentam alta produtividade com limitado número de tratamentos fitossanitários. Suas características incluem cachos pequenos a médios, baga preta, média, polpa mucilaginosa, desprendendo-se facilmente da casca, e sabor de framboesa agradável. Apresenta boa rusticidade e alta fertilidade (CAMARGO, 2008). A variedade Isabel é destinada ao consumo *in natura* e empregada na elaboração de sucos, vinhos de mesa, geleias e doces. Origina sucos e vinhos com aroma “foxado”, com coloração fraca, mas bastante apreciados pelos consumidores (GIOVANNINI, 2014).

A variedade Niágara Branca (Figura 2E) foi criada em 1868, no condado de Niágara, estado de Nova York, Estados Unidos, a partir do cruzamento de Concord (*V. labrusca*) com Cassady (*V. labrusca* x *V. vinifera*), compreendendo, em sua genealogia, 75 % de *V. labrusca* e 25 % de *V. vinifera*, um provável fator para sua menor resistência a doenças fúngicas em

comparação à Concord (*V. labrusca*). Também denominada Francesa Branca, foi introduzida no Brasil em 1894 (CAMARGO, 2008). Seu potencial produtivo é de 20 a 25 t/ha, com teor de açúcares de 15 a 17 °Brix e acidez total média de 66 meq/L de ácido tartárico. É muito empregada como uva de mesa, pois tem bagas grandes de sabor aframbesado e doce (GIOVANNINI, 2014).

A variedade Goethe (Figura 2F) também conhecida como Roger's, foi criada por Edward Stanniford Roger nos Estados Unidos a partir do cruzamento das variedades Muscat Hamburgo (*V. vinifera*) e Carter, uma variedade híbrido de Isabel. A uva Goethe cultivada na região de Urussanga, pode ser caracterizada por apresentar cachos pequenos e bagas com tamanho grande. A casca possui pouca espessura o que reduz o acúmulo de substâncias como polifenóis. Devido às características específicas dos vinhos produzidos nesta região, a uva e o vinho Goethe receberam em fevereiro de 2012 o registro de Indicação Geográfica (IG) tornando-se a primeira IG do Estado de Santa Catarina. A IG consiste em um selo concedido aos vinhos com origem nos “Vales da Uva Goethe”, que, além de sua qualidade, relaciona características históricas e culturais que os diferenciam dos demais (PROGOETHE, 2019).

A variedade Sauvignon Blanc (*Vitis vinifera*) (Figura 2G) originária de Bourdeaux, França, tem casca branca e sabor neutro. É sensível a antracnose e ao oídio, moderadamente sensível ao míldio e altamente sensível às podridões. A variedade Sauvignon Blanc, se adaptou muito bem nas condições edafoclimáticas da Serra Catarinense. Possui um ciclo de crescimento ideal para o local, não apresenta um ciclo vegeto-produtivo muito longo, evitando possíveis geadas tardias. (GIOVANNINI, 2014).

1.3 PRINCIPAIS SUBSTÂNCIAS DA UVA E DO VINHO

De uma perspectiva de vinificação, a baga da uva tem três principais tipos de tecido: polpa, casca e sementes (Figura 3) (JACKSON, 2008b). Segundo alguns autores estes tecidos variam consideravelmente na sua composição e, portanto, contribuir de forma diferente para a composição dos vinhos e sucos (DI LECCE *et al.*, 2014; POUDEL *et al.*, 2008; REBELLO *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2011).

A casca da uva representa de 5 a 10 % do peso fresco da uva, e constitui uma barreira hidrofóbica contra a contaminação fúngica, além de proteger a fruta da desidratação, raios ultravioleta e injúrias físicas. Contém substâncias responsáveis pelo sabor, aroma e pigmentação. Esta última característica é devida a presença das antocianinas, as quais são

responsáveis pela cor dos vinhos, pois são substâncias extraíveis com a maceração da fruta durante a vinificação (KENNEDY, 2002).

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. No entanto, algumas bagas contêm polpa pigmentada, contribuindo assim para a coloração dos vinhos, sucos e outros produtos derivados da uva (KENNEDY, 2002; REBELLO *et al.*, 2013).

Figura 3. Esquema anatômico da baga de uva



Fonte: Adaptado de Jackson (2008).

Segundo Jackson (2008c) a quantidade de sementes presentes na uva, pode variar entre uma e quatro. Uvas com maior número de sementes apresentam maior peso, menor teor de açúcar e maior acidez. As sementes representam cerca de 4 % do peso da uva e interferem diretamente na qualidade final do vinho, pois contribuem significativamente com a concentração de flavan-3-óis e proantocianidinas, responsáveis pela adstringência e amargor, cerca de 60 % da concentração fenólica total da uva é oriunda da semente (JACKSON, 2008a; RINALDI *et al.*, 2015).

Em variedades de uvas brancas, a concentração de fenólicos é menor quando comparadas com variedades de uvas tintas, havendo predominância de substâncias derivadas dos ácidos hidroxibenzóico e hidroxicinâmico. Os derivados hidroxicinâmicos compreendem a

maior parte das substâncias fenólicas não flavonoides encontrados em vinhos brancos (JACKSON, 2008c).

Fatores como espécie, variedade de uva, estágio de maturação, condições edafoclimáticas da região de produção influenciam qualitativamente e quantitativamente a composição química final da uva e de seus produtos, sendo objeto de estudo de várias pesquisas (BURIN *et al.*, 2014; GOMES *et al.*, 2019; JACKSON, 2008d; SARTOR *et al.*, 2017).

1.3.1 Açúcares

Os principais açúcares encontrados nas uvas são os monoglicosídeos, glicose e frutose, além de pequenas concentrações de açúcares não fermentescíveis como arabinose, ramnose e xilose, bem como polissacarídeos como a pectina (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006). O teor de açúcares da uva é caracterizado como sólidos solúveis totais (SST), expresso geralmente em °Brix, e pode ser influenciado por diversos fatores como espécie, variedade, local de produção, estágio de maturação e sanidade da uva (JACKSON, 2008c).

A concentração de açúcares nas uvas depende, principalmente, da espécie, da variedade e do grau de maturação. As variedades de *V. vinifera* geralmente produzem 20 % ou mais de açúcares na maturação, enquanto que outras espécies, como *V. labrusca* e *V. rotundifolia*, produzem uma quantidade menor, requerendo a adição de açúcar exógeno para se obter o conteúdo mínimo de 10-12 % de álcool. Durante a fermentação alcoólica as leveduras utilizam a glicose e a frutose como fonte de energia, no entanto, há a preferência por glicose, o que gera no final da fermentação resíduos de frutose (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

Durante a fermentação alcoólica os açúcares, glicose e frutose, são metabolizados pelas leveduras originando etanol, gás carbônico e diversos outros subprodutos (álcoois superiores, ésteres de ácidos graxos e acetaldeído) (JACKSON, 2008e). No final da fermentação alcoólica os vinhos apresentam pequenas quantidades de açúcares residuais (<4,0 g/L), provenientes dos açúcares não fermentescíveis e resíduos de glicose e frutose que não foram utilizados pelas leveduras.

Os açúcares podem participar de reações bioquímicas envolvendo a ação de enzimas como pectinases e celulases, e como resultado dessas reações diferentes frações de carboidratos são produzidas. Além disso, os açúcares como a glicose são precursores de ácidos orgânicos como ácido cítrico, málico e succínico (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

Os açúcares desempenham um papel essencial na vinificação, constituem a fonte para a produção de álcool a partir da ação das leveduras durante a fermentação alcoólica, além disso,

esses compostos contribuem para as características de aroma, corpo dos vinhos e principalmente no caso de vinhos brancos doces, para o sabor adocicado que pode ser mais ou menos intenso dependendo da quantidade em que estão presentes (COSTANTINI; GARCÍA-MORUNO; MORENO-ARRIBAS, 2009).

1.3.2 Álcoois

O etanol é o álcool presente em maior quantidade nos vinhos, sendo produzido principalmente durante a fermentação alcoólica dos açúcares da uva. Entretanto, pequenas quantidades de etanol também podem ser formadas nas células das uvas, principalmente sob condições anaeróbias (desidratação de uvas, maceração carbônica) (JACKSON, 2008c). A concentração de etanol nos vinhos é expressa em termos de teor alcoólico ou percentagem de álcool por volume, em vinhos tranquilos brancos e tintos pode variar de 8 a 15 %. O teor de etanol no vinho é proporcional ao teor de sólidos solúveis totais, por isso é fortemente influenciado pelas condições climáticas da safra e grau de maturação das uvas (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

A concentração de etanol afeta as propriedades físico-químicas e sensoriais do vinho, principalmente com efeitos na sensação de calor, e diminuição da adstringência dos taninos. Além disso, o etanol influencia no corpo, na viscosidade, no sabor, na acidez, no aroma e na textura, bem como na sua estabilidade (JACKSON, 2008e; MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009a). Em relação às propriedades físico-químicas o etanol atua como solvente, o que permite melhor extração das substâncias da uva, principalmente substâncias fenólicas, e auxilia na dissolução de compostos voláteis produzidos durante a fermentação, o que reduz a perda destes aromas pela volatilização com o gás carbônico (JACKSON, 2008c).

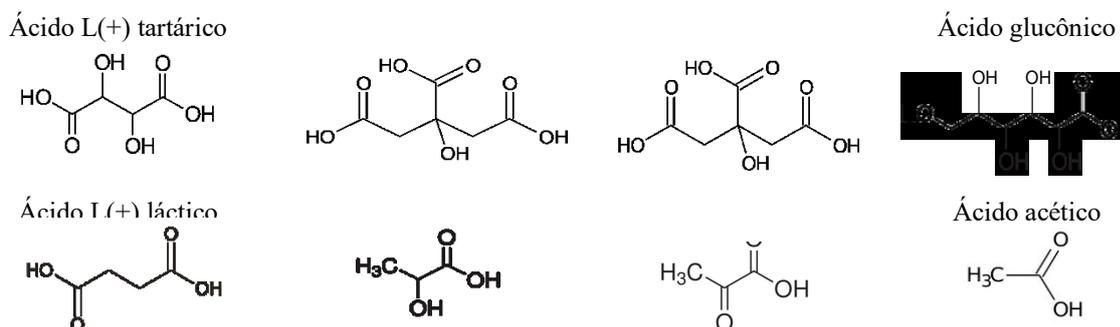
Outro álcool simples presente em pequena concentração no vinho é o álcool metílico (metanol), formado durante a fermentação alcoólica, resultante da hidrólise enzimática dos grupos metoxil das pectinas durante a fermentação. Os vinhos elaborados com uvas híbridos ou *Vitis labrusca* apresentam maior teor de metanol do que aqueles com as variedades *Vitis vinifera*, devido a maior quantidade de pectina na casca das uvas (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006). O glicerol (propano 1,2,3-triol) é um poliálcool e está presente no vinho em baixas concentrações, produzido durante a fermentação. Apresenta como principal efeito modificar a viscosidade e o corpo do vinho (ZAMORA, 2009).

1.3.3 Ácidos orgânicos

Os ácidos orgânicos em vinhos procedem da uva (essencialmente da polpa) e do processo fermentativo durante a vinificação. O desenvolvimento dos ácidos orgânicos na planta é dependente da fotossíntese. A sua redução durante a maturação das uvas está relacionada com a taxa de respiração em função da temperatura do ambiente (JACKSON; LOMBARD, 1993). Suas concentrações na uva variam de acordo com a variedade, local de cultivo e condições climáticas (BATISTA *et al.*, 2010).

Os principais ácidos orgânicos do vinho são oriundos das uvas (ácidos tartárico, málico e cítrico) e dos processos de fermentação alcoólica e malolática (ácidos láctico, succínico, pirúvico e acético). Além destes, a uva pode conter concentrações de ácido glucônico, produzidos em uvas infectadas pelo fungo *Botrytis cinérea* (JACKSON, 2008f). Na Figura 4 estão apresentadas as estruturas dos principais ácidos orgânicos da uva e do vinho.

Figura 4. Principais ácidos orgânicos da uva e do vinho.



Fonte: Adaptação de Jackson (2008f).

O ácido tartárico é o ácido orgânico mais abundante na uva, característico da família Vitaceae, pouco encontrado em outros vegetais. É sintetizado a partir da glicose por intermédio dos ácidos gacturônico, glucorônico e ascórbico, sendo o isômero L(+) o mais encontrado nas uvas. Caracteriza-se por ser um ácido forte conferindo a uva pH entre 2,8 e 4,0. Na uva o ácido tartárico pode ser convertido parcialmente em ácido glucônico e outros ácidos pela ação do fungo *Botrytis cinerea*. No vinho, poucas bactérias conseguem metabolizá-lo, auxiliando na estabilidade microbiológica deste derivado da uva (BOULTON *et al.*, 1999)

O ácido málico é sintetizado a partir da glicose pela via do ácido pirúvico, e o isômero que se encontra naturalmente nas uvas é o L(-). É considerado um ácido fraco pouco resistente

a respiração oxidativa (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006). Durante a maturação as concentrações de ácido málico diminuem, pois, as reações de degradação são superiores às de síntese. A quantidade de ácido málico varia consideravelmente conforme a variedade e respiração da uva, devido a temperatura durante a maturação, podendo estar ausente em mostos de uvas maduras de regiões quentes. Durante a fermentação malolática o ácido málico é transformado em ácido láctico diminuindo sua concentração nos vinhos (BOULTON *et al.*, 1999).

A concentração de ácidos orgânicos influencia no equilíbrio do sabor, e também na estabilidade química e pH do meio. O equilíbrio de acidez é uma característica essencial nos vinhos brancos, sendo que em excesso realça a percepção de sabor ácido e adstringência, enquanto que a baixa acidez reduz a harmonia do vinho (BOULTON *et al.*, 1999). Portanto, é importante quantificar os ácidos orgânicos que estão presentes na uva para o controle da qualidade da matéria-prima.

1.3.4 Minerais

Uma preocupação em relação à concentração de minerais torna-se importante considerando o aumento no consumo de uvas *in natura*, sucos e vinhos, pois se sabe que todas as formas de vida também são afetadas pela presença de metais, sendo que alguns desses elementos são benéficos, enquanto outros são danosos aos sistemas biológicos, dependendo da dose e da forma química. Esses elementos são chamados elementos essenciais e são subdivididos em: macroatomtos, necessários na ordem de grama (sódio, potássio, magnésio e cálcio); elementos traço, necessários na ordem de miligrama (ferro, zinco, cobre e manganês); elementos ultratraço, necessários na ordem de micronanograma (vanádio, cromo, molibdênio, cobalto, níquel, silício, arsênio, selênio e boro) (OGA, 1996).

Diferentes elementos essenciais à saúde são encontrados nas uvas e derivados, como o suco e vinho (ARCARI *et al.*, 2013; MORGANO; QUEIROZ; FERREIRA, 1999; TORMEN *et al.*, 2011). Os elementos são absorvidos do solo através do sistema radicular da videira e encontram-se nas cascas, sementes e polpa da uva. A composição e a concentração de minerais na uva refletem as características de absorção e transpiração da videira, sendo influenciada pela espécie, variedade da uva, região de cultivo e solo, adubação, tratamentos fitossanitários e condições climáticas (CUGNETTO *et al.*, 2014; JACKSON, 2008c)

Os principais macroatomtos das uvas são sódio, potássio, magnésio e cálcio, encontrados em concentrações de 1,0 até 10,0 g/ L. Enquanto que os microatomtos mais

encontrados são alumínio, manganês, ferro, cobre, zinco e rubídio, em concentrações entre 0,1 e 10,0 mg /L (CATARINO; CURVELO-GARCIA; SOUSA, 2006).

Considera-se metal tóxico todo aquele que pertence a um grupo de elementos que não possui características benéficas, e nem essenciais para o organismo vivo, produzindo efeitos danosos para as funções metabólicas normais, mesmo quando presentes em quantidades traços. A concentração de metais nos alimentos, independentemente de sua origem, é em função das condições ambientais de onde o alimento foi produzido, bem como das técnicas usadas no seu processamento e das condições de armazenamento (ANTONIO; DEOLINDA, 2000).

Nas uvas a maior parte dos elementos cerca de 53% encontra-se na casca, seguida da polpa e semente. Elementos minerais desempenham um papel importante na rastreabilidade geográfica do vinho, e o perfil de minerais dos tecidos da baga ajudam a determinar a relação entre a acumulo mineral e formação de sabor regional nas uvas e vinho (BERTOLDI *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2010).

1.3.5 Substâncias fenólicas

As substâncias fenólicas são constituintes fundamentais dos vegetais, presentes principalmente em plantas, raízes e frutas. São substâncias sintetizadas principalmente a partir da via do ácido chiquímico e pela via do ácido melavônico, são metabolitos essenciais para a regulação e crescimento celular dos vegetais e interferem diretamente na sua pigmentação e na defesa contra agentes agressores (VERMERRIS; NICHOLSON, 2009). A síntese de substâncias fenólicas pela videira é uma resposta metabólica de defesa em condições adversas ou de estresse da planta, sejam elas bióticas (ataque de fungos) ou abióticas (radiação ultravioleta, variações de temperatura e déficit hídrico) (JACKSON, 2008c). As substâncias fenólicas estão localizados principalmente na casca e semente da uva e em menores concentrações na polpa. Entre os constituintes de uvas *V. labrusca*, as sementes, geralmente, apresentam maiores concentrações de fenólicos (SANTOS *et al.*, 2011). Seu perfil e concentração podem variar em função de fatores como espécie e variedade de uva, tratos culturais, estágio de maturação e condições edafoclimáticas da região de produção (BURIN *et al.*, 2014; JACKSON, 2008a; SANTOS *et al.*, 2011; SILVA; QUEIROZ, 2016). Durante a elaboração dos vinhos as substâncias fenólicas são extraídos da uva desde as etapas pré-fermentativas, bem como durante a prensagem e maceração, também podem ser produzidos pelas leveduras durante a fermentação alcoólica ou extraídos da madeira durante período de armazenamento em barrica, e por isso as técnicas de elaboração utilizadas influenciam na

composição fenólica dos vinhos (BURIN *et al.*, 2011; FERREIRA-LIMA *et al.*, 2016; PANCERI *et al.*, 2015).

As substâncias fenólicas apresentam grande diversidade e podem ser subdivididos em grupos, em razão da similaridade de suas cadeias de átomos de carbono: ácidos fenólicos, estilbenos e flavonoides (JACKSON, 2008c; RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

Ácidos fenólicos e estilbenos

Estas substâncias são sintetizados pela videira a partir da fenilalanina ou também oriundos do metabolismo do ácido acético pelas leveduras durante a fermentação alcoólica (JACKSON, 2008e). Os derivados do ácido benzoico e do ácido cinâmico constituem o grupo dos ácidos fenólicos e o resveratrol é um dos principais representantes dos estilbenos (Figura 5). Os ácidos fenólicos caracterizam-se por terem um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais grupamentos de hidroxila e/ou metoxila na molécula, conferindo propriedades antioxidantes (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

Na uva e no vinho os derivados do ácido benzóico predominantes são os ácidos gálico, *p*-hidroxibenzoico, vanílico, gentístico, siríngico, salicílico, protocateico e elágico (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006). O ácido gálico é considerado o ácido hidroxibenzóico mais importante do vinho, pois é precursor dos taninos hidrolisáveis e pode ser encontrado em elevadas concentrações, já que é oriundo da uva ou dos processos de hidrólise durante o armazenamento (GARRIDO; BORGES, 2013). Esses ácidos são frequentemente encontrados na sua forma livre, porém em menores concentrações (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009b).

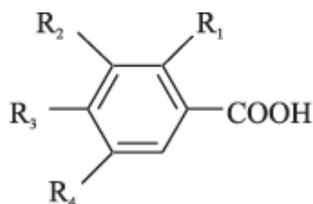
Os principais ácidos hidroxicinâmicos da uva são os ácidos cafeico, ferúlico e *p*-cumárico, todavia estão presentes principalmente nas cascas e polpa da uva na forma de ésteres tartáricos, também chamados de hidroxicinamatos (ácido caftárico, coutárico e fertárico) (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006). Os ácidos hidroxicinâmicos e seus derivados (hidroxicinamatos) são a classe de substâncias fenólicas mais abundantes em vinhos brancos (CHEYNIER; SOUQUET; MOUTOUNET, 1989). O ácido caftárico é o hidroxicinamato mais abundante tanto no mosto como no vinho branco. Como os ácidos hidroxicinâmicos são as substâncias majoritárias nesses vinhos, a influência dessas substâncias nas características sensoriais é alvo frequente de análises e pesquisas. A essas substâncias geralmente são atribuídas características de amargor e adstringência. Em concentrações geralmente encontradas em vinhos brancos os hidroxicinamatos individuais parecem não apresentar características de amargor perceptíveis, porém a combinação de várias substâncias

hidroxicinâmicas pode representar um impacto nas características sensoriais de vinhos brancos (MAKRIS; KALLITHRAKA; KEFALAS, 2006; MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009b).

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

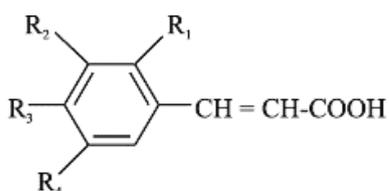
Ácidos fenólicos

Derivados do ácido benzoico



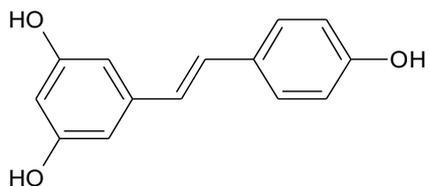
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Ácido gálico	H	OH	OH	OH
Ácido <i>p</i> -hidroxibenzoico	H	H	OH	H
Ácido protocateico	H	OH	OH	H
Ácido vanílico	H	OCH ₃	OH	H
Ácido siríngico	H	OCH ₃	OH	OCH ₃

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

Embora não exerçam influência direta no sabor de sucos e vinhos, os ácidos fenólicos estão relacionados ao aparecimento de fenóis voláteis com conseqüentes alterações aromáticas (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006). São as substâncias fenólicas mais importantes nas uvas brancas, apesar de suas baixas concentrações, os ácidos fenólicos têm relevância no aroma e sabor dos derivados da uva (ARCARI *et al.*, 2013; RODRÍGUEZ MONTEALEGRE *et al.*, 2006).

Em uvas e derivados *V. labrusca*, encontram-se, principalmente, os ácidos *p*-cumárico, cafeico e gálico (NATIVIDADE *et al.*, 2013; NIXDORF; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2010; ROCKENBACH *et al.*, 2011a).

Estilbenos são substâncias fenólicas constituídos por dois anéis benzênicos ligados por uma cadeia etilênica. Estas substâncias são considerados fitoalexinas sintetizados pela videira em resposta a condições bióticas ou abióticas adversas. Dentre os estilbenos da uva e seus derivados o *trans*-resveratrol (*trans*-3,5,4-trihidroxiestilbeno) é a substância mais estudado devido a bioatividade de sua molécula e os efeitos benéficos associados a saúde humana (FERNÁNDEZ-MAR *et al.*, 2012). Além do *trans* e *cis* resveratrol, suas formas derivadas também são encontradas na uva e nos vinhos, principalmente *piceid* (formas glicosiladas do resveratrol) (GRIS *et al.*, 2013). Os estilbenos são comumente encontrados nas cascas das uvas, dessa forma os vinhos tintos, que têm maior contato com os sólidos da uva durante a vinificação, possuem uma quantidade maior dessas substâncias quando comparados com os vinhos brancos (LAMUELA-RAVENTOS *et al.*, 1995). A concentração de resveratrol na uva e derivados pode variar de acordo com fatores climáticos, variedade da uva, condições de cultivo e de processamento (FERNÁNDEZ-MAR *et al.*, 2012; PANTELIC *et al.*, 2016).

Flavonoides

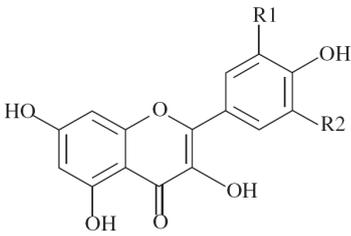
As substâncias flavonoides encontram-se presentes em frutas, folhas, sementes e em outras constituintes da planta na forma de glicosídeos ou agliconas. São substâncias de baixa massa molar, formado de 15 átomos de carbono, organizados na configuração C6–C3–C6. A estrutura base dos flavonoides consiste em dois anéis aromáticos, unidos por uma ligação de três átomos de carbono, resultado de rotas biossintéticas separadas: a do ácido chiquímico e a do acetato via ácido malônico. A primeira origina fenilalanina, o precursor do ácido cinâmico, responsável por um dos anéis aromáticos e a ligação de três carbonos. A segunda resulta no outro anel da estrutura básica dos flavonoides. As estruturas das principais substâncias flavonoides presentes na uva estão ilustradas na Figura 6 (JACKSON, 2008c).

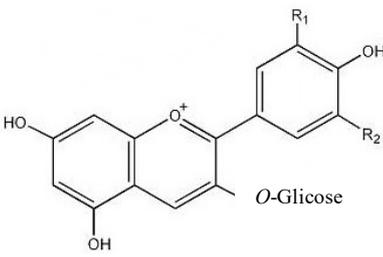
Os flavonóis são oriundos da biossíntese dos flavonoides, e apresentam moléculas características com a presença de uma insaturação no anel heterocíclico e um grupamento hidroxila na posição três. São substâncias predominantemente sintetizados nas cascas das uvas e durante o processo de maceração passam para os vinhos. Os principais flavonóis da uva são a quercetina, o campferol e a miricetina (JACKSON, 2008b, 2008c). Os flavonóis da uva são encontrados principalmente na sua forma glicosilada, sendo que a quercetina-3-glicosídeo

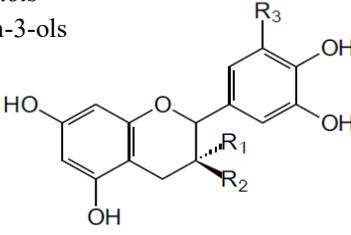
encontra-se em maior concentração que os demais. Os flavonóis são pigmentos amarelos e incolores e sua síntese é influenciada pela exposição à luz, além disso, são importantes substâncias bioativas relacionados com a capacidade antioxidante da uva (BURIN *et al.*, 2014; FERNÁNDEZ-MAR *et al.*, 2012; MORENO-ARRIBAS; POLO, 2013). Como o processo de vinificação tradicional para vinhos brancos envolve a fermentação do mosto extraído da polpa da uva e casca que contém menores quantidades dessas substâncias (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2013)(MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). A extração de flavonóis durante a vinificação influencia os parâmetros de qualidade dos vinhos tintos, pois estas substâncias participam de reações de copigmentação com as antocianinas, estabilizando a cor dos vinhos tintos jovens (GARRIDO; BORGES, 2013; RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

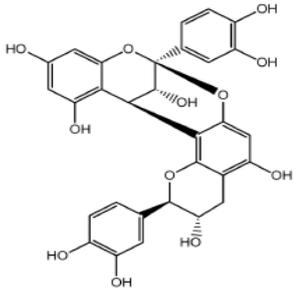
As antocianinas são responsáveis pelo pigmento das uvas tintas. São encontradas essencialmente na casca da uva, e dependendo da variedade também na polpa, além de estarem presente nas folhas. A estrutura das antocianinas é constituída de dois anéis benzênicos unidos por um heterocíclico oxigenado, insaturado e com carga positiva, o íon *flavilium*. Estruturalmente são glicosídeos de polihidroxi ou polimetoxi dos sais de *flavilium* (2-fenilbenzopirilo). Elas diferenciam-se pelo número de grupos hidroxila e o grau de metilação destes grupos presentes no anel lateral, o número e a natureza dos açúcares ligados à molécula, cadeias alifáticas ou aromáticas esterificadas com os açúcares. Nas uvas as antocianinas se distinguem em seis estruturas fundamentais de acordo com a estrutura do anel lateral (Figura 6), a malvidina é a substância em maior concentração nas uvas e vinhos (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006). Na forma glicosilada (antocianina) essas substâncias são mais estáveis do que na forma aglicona (antocianidina). Em sua forma glicosilada, ocorrem exclusivamente como 3-glicosídeos nas variedades de *V. vinifera*, e como 3,5-diglicosídeos em espécies americanas (*V. riparia*, *V. rupestris*, *V. labrusca*, entre outras) e em variedades híbridos (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2011).

Figura 6. Principais flavonoides da uva e do vinho.

<i>Flavonóis</i>		R1	R2
	Quercetina	OH	H
	Miricetina	OH	OH
	Campferol	H	H

<i>Antocianinas</i>		R1	R2
	Malvidina	COH ₃	COH ₃
	Delfinidina	OH	OH
	Peonidina	COH ₃	H
	Cianidina	OH	H
	Petunidina	OH	COH ₃
	Perlagoidina	H	H

<i>Flavanóis</i> Flavan-3-ols		R1	R2	R3
	(+)-Catequina	OH	H	H
	(-)-Epicatequina	H	OH	H
	(+)-Galocatequina	OH	H	OH
	(-)-Epigallocatequina	O	OH	OH

<i>Proantocianidinas</i>	
	

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

As antocianinas são amplamente estudadas, pois apresentam alto potencial corante, podendo ser utilizadas como pigmentos naturais, além de apresentarem efeitos benéficos à saúde, devido às suas propriedades antioxidantes (FARHADI *et al.*, 2016), inibição da oxidação

lipoproteica (SONG *et al.*, 2016) e proteção contra doenças crônico-degenerativas (BADSHAH; KIM; KIM, 2015). No entanto, as antocianinas são substâncias de alta instabilidade e susceptíveis a degradação (AGUILERA *et al.*, 2016).

A composição de flavanóis nas uvas é dependente das condições genéticas e do desenvolvimento da planta. A síntese destas substâncias ocorre principalmente nas sementes, iniciando após o período de microbiotação, mas também podem ser encontrados em alta concentração nas cascas das uvas. Pesquisas demonstram que sua concentração se mantém constante durante todo o período de maturação (DOWNEY; HARVEY; ROBINSON, 2003), enquanto outros afirmam que a concentração de flavanóis aumenta após o “*veraison*” (KENNEDY; MATTHEWS; WATERHOUSE, 2000). Os flavanóis presentes nas uvas são representados por flavan-3-óis e proantocianidinas. O primeiro grupo encontra-se principalmente na forma livre, representado por (+)- catequina e (-)-epicatequina, sendo a catequina a substâncias majoritária, tanto nas variedades brancas como nas tintas. Estas substâncias são extraídas das cascas e sementes da uva durante o processo de vinificação e influenciam na adstringência e cor dos vinhos (MATEUS *et al.*, 2003).

Os taninos condensados, também denominados de proantocianidinas, são derivados estruturais dos flavan-3-ols e, dependendo do número de vezes que essa unidade se repete, podem ser classificadas como dímeros, trímeros, oligômeros ou polímeros de proantocianidinas (GARRIDO *et al.*, 2013). Os taninos podem ser classificados em hidrolisáveis e não hidrolisáveis ou taninos condensados. Os primeiros resultam da ligação de um açúcar, geralmente a glicose, a uma substâncias fenólica, principalmente o ácido gálico ou o ácido elágico. Estas substâncias não contêm moléculas de flavonoides e não aparecem naturalmente nas uvas. Eles estão presentes na madeira e por isso podem aparecer em vinhos armazenados ou envelhecidos em barrica (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

As proantocianidinas apresentam propriedades quelantes de metais, e capacidade de complexação com macromoléculas refletindo na clarificação e estabilização dos vinhos (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006). Além disso, apresentam importantes propriedades farmacológicas como capacidade antioxidante, anti-inflamatória, anticarcinogênica e inibição da oxidação lipoproteica. Sendo que a condensação destas moléculas influencia diretamente em sua biodisponibilidade e bioatividade (NUNES *et al.*, 2016; THIRUCHENDURAN *et al.*, 2011).

1.4 PROPRIEDADES BIOATIVAS DAS SUBSTÂNCIAS FENÓLICAS DA UVA

Diversos estudos epidemiológicos relatam correlação positiva entre a ingestão de alimentos ricos em polifenóis e a redução do risco de doenças crônico-degenerativas, como Alzheimer, diabetes e aterosclerose (BADSHAH; KIM; KIM, 2015; DU *et al.*, 2016; SCHIEBER; EDEAS, 2014). Polifenóis da uva são associados a uma variedade de ações biológicas como capacidade antioxidante, quelação de metais e modulação de atividade enzimática, influência na transdução de sinal celular, ativação de fatores de transcrição e expressão gênica (DOMÍNGUEZ-PERLES *et al.*, 2016; LAKSHMI; SUDHAKAR; APARNA, 2013). Evidências científicas sugerem que substâncias fenólicas obtidas a partir da dieta são responsáveis pelos benefícios à saúde relacionados à modulação de importantes parâmetros fisiológicos como funções vasculares e plaquetária; pressão sanguínea e perfil lipídico; e aumento da resistência ao estresse oxidativo, processos inflamatórios e disfunções endoteliais (DUYNHOVEN *et al.*, 2011; KEMPERMAN *et al.*, 2013).

As propriedades bioativas de polifenóis são extensamente estudadas em uvas e derivados. As substâncias fenólicas são responsáveis pela elevada capacidade antioxidante *in vitro* de vinhos de uvas viníferas (ARCARI *et al.*, 2013; BURIN *et al.*, 2014; GRIS *et al.*, 2011; RODRÍGUEZ MONTEALEGRE *et al.*, 2006).

Em pesquisa *ex vivo*, Dani *et al.*, (2007) associaram a inibição da peroxidação lipídica em soro humano a concentração de substâncias fenólicas presente em diferentes sucos de uva de variedades *V. labrusca*. Em outro estudo, o consumo de suco concentrado de uva Concord aumentou a capacidade antioxidante sérica e a proteção contra a oxidação da lipoproteína de baixa densidade (LDL), e reduziu a agregação plaquetária e a adesão epitelial, demonstrando potencial antioxidante comparável ao do α -tocoferol (O'BYRNE *et al.*, 2002).

1.5 BIOACESSIBILIDADE E BIODISPONIBILIDADE DE POLIFENÓIS

1.5.1 Sistema digestivo humano

A digestão humana extracelular compreende processos físicos (mecânicos) como a mastigação, a deglutição e os movimentos peristálticos e processos químicos, relacionada à ação das enzimas secretadas por glândulas anexas em várias partes do aparelho digestivo, enzimas estas que promovem a hidrólise enzimática das macromoléculas ingeridas (proteínas, lipídeos, glicídios e ácidos nucleicos) na presença da água, de forma que estas sejam

transformadas em unidades capazes de serem absorvidas para a corrente sanguínea pelas células da mucosa gastrointestinal (GRAAFF, 2003).

Nos seres humanos, o processo digestivo começa na boca, onde a desagregação mecânica e química do alimento inicia-se, durante a mastigação e salivação (BOUAYED; HOFFMANN; BOHN, 2011; GIÃO *et al.*, 2012). O bolo alimentar é deglutido para a faringe, seguindo para esôfago, deste para o estômago e depois para o intestino delgado com ajuda dos movimentos voluntários. As glândulas localizadas na parede estomacal produzem uma mistura contendo muco, água, ácido clorídrico, enzimas e sais, o suco gástrico. O suco gástrico dissolve a parede intercelular dos alimentos, auxiliando a fragmentação mecânica iniciada pela mastigação. O ácido facilita a fragmentação de diversas macromoléculas, proporciona um pH ótimo para a digestão proteica e contribui para a ativação de enzimas presentes no suco gástrico, o baixo pH ativa o pepsinogênio em pepsina. A pepsina é uma enzima proteolítica, que tem o máximo de atividade a pH ácido (2,0) tornando-se inativa a valores de pH superiores a 5,0. A ação do suco gástrico sobre o bolo alimentar dá origem ao quimo (AUMÜLLER; SALLES; NARCISO, 2009; GRAAFF, 2003).

Do estômago o quimo passa para o intestino delgado estimulando a mucosa duodenal a produzir os hormônios secretina e pancreosina, que, por sua vez, estimulam o pâncreas a secretar o suco pancreático contendo água, enzimas, e grande quantidade de bicarbonato de sódio e, assim, garantir a ação das enzimas pancreáticas. As enzimas proteolíticas são secretadas em uma forma inativa sendo ativadas apenas quando atingem o trato digestivo. No duodeno é igualmente descarregada a bÍlis proveniente da vesícula biliar. A bÍlis não apresenta enzimas digestivas, mas possui sais biliares (glicolato e taurocolato de sódio) que emulsionam as gorduras. No intestino o quimo é transformado em quilo, que apresenta então uma composição rica em açúcares simples, aminoácidos, ácidos graxos e glicerol (AUMÜLLER; SALLES; NARCISO, 2009; GRAAFF, 2003).

Os nutrientes nas suas formas mais simples são então absorvidos através da parede intestinal, enquanto a água é reabsorvida. No intestino grosso (que não possui vilosidades nem secreta sucos digestivos) ocorre, então, a absorção de água, e por ação das bactérias que compõe a microbiota intestinal, processa-se a dissolução de restos alimentícios não assimiláveis, conduzindo assim à formação de fezes (AUMÜLLER; SALLES; NARCISO, 2009).

1.5.2 Biodisponibilidade e bioacessibilidade

A digestão é um processo fisiológico que permite a extração de macronutrientes, micronutrientes e fitoquímicos a partir da matriz de alimentos, para subsequente absorção (BOUAYED; HOFFMANN; BOHN, 2011). O trato gastrointestinal pode ser considerado como um extrator onde tanto a ação mecânica, como a ação química e enzimática contribuem para a extração de substâncias fenólicas de matrizes sólidas (TAGLIAZUCCHI *et al.*, 2010). Assim, para avaliar o significado biológico dos polifenóis sobre a saúde humana é necessário conhecer não só os níveis de ingestão, mas também a quantidade que apresenta biodisponibilidade (GIÃO *et al.*, 2012). Apenas os polifenóis que são solubilizados a partir da matriz do alimento e que não são destruídos durante a digestão gastrointestinal são bioacessíveis e, por conseguinte, potencialmente biodisponíveis (TAGLIAZUCCHI *et al.*, 2010).

Bioacessibilidade é definida como a fração de um nutriente que é liberada da matriz de um alimento no trato gastrointestinal (durante a digestão), tornando-se disponível para a absorção intestinal, isto é, para entrar na corrente sanguínea. A bioacessibilidade refere-se a quantidade de um determinado nutriente presente no alimento (cada nutriente tem sua bioacessibilidade específica) que é liberada no trato gastrointestinal durante a digestão; nem todo conteúdo deste nutriente presente no alimento é liberado durante a digestão, sendo que o conteúdo liberado é considerado a fração bioacessível para a absorção pelo organismo. Do total de nutriente bioacessível, apenas uma fração torna-se disponível para ser utilizada pelo organismo nas suas funções fisiológicas, ou ser estocada para uso posterior, isto é, apenas uma parte do total bioacessível será de fato absorvida pelo organismo: essa parte refere-se ao conteúdo biodisponível do nutriente, ou seja, sua biodisponibilidade (ARGYRI *et al.*, 2005; MINEKUS *et al.*, 2014).

Do ponto de vista nutricional, a biodisponibilidade refere-se à fração de um nutriente presente em um dado alimento que fica de fato disponível para ser usado nas funções fisiológicas ou para ser armazenado (FAIRWEATHER-TAIT, 1993). As substâncias biodisponíveis são aqueles que entram na corrente sanguínea, após separação da sua matriz no trato gastrointestinal, e atingem o seu local de ação biológica, tendo em conta toda a sequência de eventos que ocorre durante a transformação digestiva dos alimentos, incluindo a sua disponibilidade para absorção intestinal e a sua degradação metabólica (RATNAM *et al.*, 2006). A biodisponibilidade de polifenóis depende de uma variedade de fatores, incluindo a liberação a partir da matriz durante a digestão gastrointestinal, o metabolismo pela microbiota intestinal, a eficiência da sua passagem transepitelial, a absorção celular, o metabolismo intracelular, a

distribuição e a excreção (ACUÑA-AVILA *et al.*, 2016; GIÃO *et al.*, 2012; SALVIA-TRUJILLO *et al.*, 2015; TAGLIAZUCCHI *et al.*, 2010).

A bioacessibilidade dos nutrientes em um determinado alimento pode ser determinada por testes *in vivo* e *in vitro*. Ambas as estratégias apresentam suas vantagens e desvantagens, a escolha depende dos propósitos da análise e da disponibilidade de matérias e reagentes para efetuá-las.

Nos testes *in vivo*, estudos de balanço de matéria e de concentração tecidual são basicamente as duas estratégias que permitem a determinação da quantidade de um nutriente em uma matriz alimentar. Os estudos de balanço de massa determinam a quantidade absorvida de um nutriente por medidas da diferença entre quantidade de nutriente ingerida e a quantidade deste mesmo nutriente eliminado nas excretas. Já nos estudos de concentração tecidual monitora-se o aumento da concentração do nutriente de interesse no plasma sanguíneo (BUKARA *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2015; MOTILVA *et al.*, 2016; SALVIA-TRUJILLO *et al.*, 2015; SANZ-BUENHOMBRE *et al.*, 2016; SHOJI, 2014).

Os estudos *in vitro* simulam as condições fisiológicas e os eventos que ocorrem durante a digestão no trato gastrointestinal humano. Nesta técnica, um método gastrointestinal *in vitro* é aplicado sobre a amostra alimentar, imitando as condições fisiológicas que ocorrem durante a digestão humana, levando em consideração as três áreas do sistema digestivo (boca, estômago e intestino). Os principais fatores da simulação gastrointestinal *in vitro* são a temperatura, velocidade de agitação e a composição química e enzimática da saliva e dos sucos gástricos, duodenal e biliar (BOUAYED *et al.*, 2012; PINEDA-VADILLO *et al.*, 2016; WITTSIEPE *et al.*, 2001). Após esta simulação, a solução resultante é destinada à quantificação do nutriente de interesse, permitindo assim avaliar sua bioacessibilidade.

O metabolismo de polifenóis ocorre por uma via comum. A maior parte dos polifenóis está presente na alimentação sob a forma de ésteres, glicosídeos, ou polímeros que não podem ser absorvidos na sua forma nativa. Estas substâncias devem ser hidrolisadas pelas enzimas intestinais ou pela micromicrobiota do cólon antes de serem absorvidas. Quando a microbiota está envolvida, a eficiência de absorção é frequentemente reduzida porque a microbiota também degrada as agliconas produzindo diversos ácidos aromáticos simples. Depois de absorvidos os polifenóis são metabolizados, no intestino delgado e no fígado, sofrendo, principalmente metilação, sulfatação e glucuronidação (MANACH *et al.*, 2004).

Conhecer a biodisponibilidade/bioacessibilidade dos polifenóis constitui um passo importante para a verificação da manutenção das propriedades bioativas verificadas *in vitro*

para a realidade *in vivo*. Os polifenóis bioacessíveis presentes em um determinado alimento podem diferir quantitativa e qualitativamente dos extraídos com métodos químicos. Deste modo, os polifenóis mais bioacessíveis não são necessariamente aqueles que se encontram presentes em maior concentração nos alimentos (BOUAYED *et al.*, 2012; TAGLIAZUCCHI *et al.*, 2010).

1.6 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

Espécies reativas ou radicais livres são definidos como átomos ou moléculas que apresentam um ou mais elétrons desemparelhados em sua órbita externa. São substâncias altamente instáveis, de meia-vida curta e quimicamente muito reativos (HALLIWELL; GUTTERIDGE, 1990). A geração de radicais livres constitui um processo contínuo e fisiológico, com importantes funções nos processos metabólicos. Em condições normais ou de homeostase redox, a geração de radicais livres nos organismos ocorre devido a fatores endógenos, como presença de íons metálicos livres, processos inflamatórios, atividade respiratória e metabolismo de xenobióticos, e a fatores exógenos, como radiação, poluição e tabagismo (SIES, 1993; TAKASHIMA *et al.*, 2012).

Nos alimentos, as substâncias antioxidantes atuam retardando a peroxidação lipídica e a formação de seus produtos secundários, e por isso auxiliam na manutenção da textura, do sabor, e, em alguns casos, da cor dos alimentos durante o armazenamento. No corpo humano, as substâncias antioxidantes auxiliam na proteção dos tecidos e órgãos contra os danos oxidativos causados pelos radicais livres e assim retardam o progresso de diversas doenças crônicas (SAMARANAYAKA; LI-CHAN, 2011).

A capacidade antioxidante das substâncias fenólicas da uva deve-se à mobilidade do oxigênio fenólico. A capacidade de reação polivalente dessas moléculas permite que haja múltiplas interações como formação de complexos com metais, combinação com moléculas nucleofílicas ou participar de reações redox. Essas propriedades são influenciadas por fatores como número e a localização de grupos hidroxilas na molécula, presença de substituintes *orto* ou *para*, estrutura estereoquímica entre outros. As moléculas fenólicas podem atuar sobre centro redox das cadeias de transporte de elétrons nos sistemas biológicos (ANASTASIADI *et al.*, 2010; FLANZY; AUBERT, 1969).

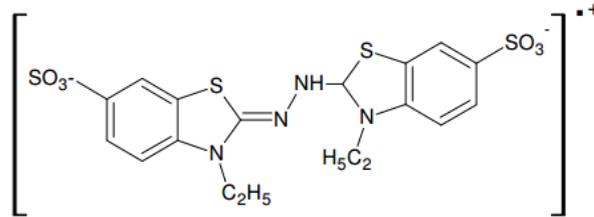
A capacidade antioxidante das substâncias fenólicas está relacionada diretamente com a sua estrutura química, a contribuição de cada polifenol individual para a capacidade

antioxidante da uva é diferente, dessa maneira a capacidade antioxidante das uvas depende fundamentalmente do todo o seu perfil fenólico. Além disso, a composição fenólica da uva e por consequência do vinho, pode ser influenciada qualitativamente e quantitativamente, por diferentes métodos de cultivo, variedade da uva, estágio de maturação, técnicas enológicas e pelo período de envelhecimento (JACKSON, 2008c; PANCERI *et al.*, 2013; SILVA; QUEIROZ, 2016). Rebello *et al.*, (2013), observaram uma maior concentração de substâncias fenólicas na casca da uva, principalmente antocianinas e flavonóis, o estudo foi estendido para diferentes constituintes da baga, como polpa e sementes que apresentaram concentração relevante de flavanóis como a catequina e proantocianidinas que apresentam potencial antioxidante (JACKSON, 2008c).

Trabalhos mostram que além de vinhos tintos, variedades de vinhos brancos possuem capacidade antioxidante (DE QUIRÓS; LAGE-YUSTY; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, 2009; MAKRIS *et al.*, 2003; PINZANI *et al.*, 2010). Um estudo realizado por Pinzani *et al.* (2010) comparando a capacidade antioxidante do plasma, de vinhos tintos e brancos indica que a ingestão de vinho branco foi capaz de aumentar a capacidade antioxidante no plasma mais rapidamente do que o vinho tinto.

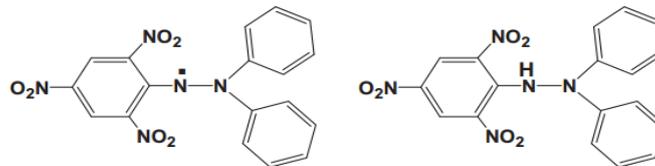
A capacidade antioxidante pode ser medida pelo monitoramento da inibição da oxidação de um substrato sensível. Após a oxidação do substrato sob condições padrões, a extensão da oxidação é medida por métodos químicos, sensoriais ou instrumentais. Os métodos mais utilizados para avaliar a capacidade antioxidante incluem o poder de redução como FRAP, poder em sequestrar radicais livres como teste de ABTS e DPPH. Esses métodos diferem nos princípios dos testes e nas condições experimentais (SANCHEZ-MORENO, 2002).

O método ABTS é baseado na inibição por antioxidantes da absorvância do radical catiônico ABTS^{•+} (Figura 7). Em termos de quantificação da capacidade antioxidante, o valor da absorvância, proporcional a concentração de ABTS^{•+} remanescente, é medida após um tempo de reação fixado e assim determinada a percentagem de inibição do radical por um substância pura ou extrato. Os resultados são expressos como equivalentes a uma solução de TROLOX (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2- ácido carboxílico), utilizando uma curva de calibração com concentrações conhecidas de TROLOX ou também como percentagem de inibição do radical (MAGALHÃES *et al.*, 2008).

Figura 7. Estrutura química do radical ABTS

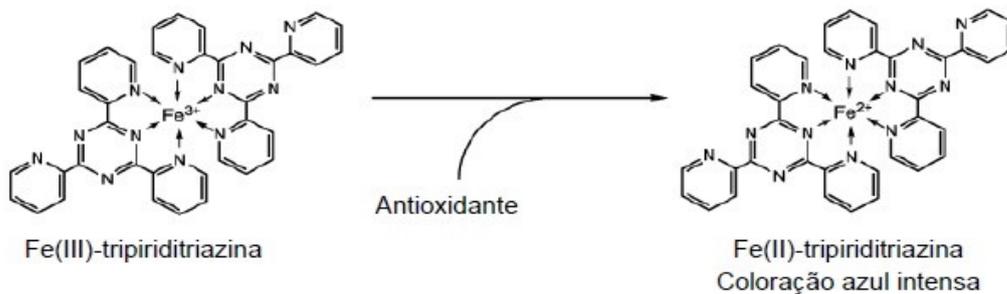
Fonte: Huang, Ou e Prior (2005).

O radical DPPH[•] (Figura 8) é um dos poucos radicais estáveis e orgânicos de nitrogênio comercialmente disponíveis (DEJIAN HUANG; BOXIN OU; PRIOR, 2005). A sua estrutura é caracterizada por uma valência com um elétron desemparelhado em um átomo de nitrogênio (EKLUND *et al.*, 2005). Neste método o radical cromógeno púrpura (DPPH[•]) é reduzido por substâncias antioxidantes para a correspondente hidrazina amarela pálida.

Figura 8. Estrutura química do radical DPPH

Fonte: Schaich, Tian e Xie, (2015).

O método FRAP (Figura 9) mede a habilidade de substâncias reduzirem o complexo férrico $\text{Fe}^{+3} - 2,4,6\text{-tripiridil-s-triazina} [(\text{Fe}^{+3} - (\text{TPTZ})^2)^{+3}]$ para um complexo ferroso $[(\text{Fe}^{+2} - (\text{TPTZ})^2)^{+2}]$ intensamente azul em meio ácido (MAGALHÃES *et al.*, 2008).

Figura 9. Formação do complexo (Fe²⁺-TPTZ) após redução do Fe³⁺ por um antioxidante

Fonte: Moon e Shibamoto (2009).

1.7 USO DE FERTILIZANTES NATURAIS NA VIDEIRA

Atingir o equilíbrio ideal entre produtividade e qualidade dos frutos é um grande objetivo na viticultura, que é particularmente desafiador considerando as mudanças climáticas. Chuvas constantes antes da colheita acarretam no aumento do tamanho das bagas, diminuição da concentração de substâncias e rompimento da casca, tornando os frutos mais propensos à deterioração e infecção por microrganismos, resultando em perdas na qualidade e produtividade (PALLIOTTI *et al.*, 2014). Rendimentos mais altos são alcançados com o uso de nutrientes e a grande demanda por fertilizantes gera um aumento nos custos da produção. Atualmente, há um crescente interesse em encontrar alternativas de cultivo, seguras e ecológicas, para diminuir o uso dos fungicidas no controle do ataque de patógenos (FAO, 2015; OECD, 2018).

A aplicação de fertilizantes direcionada ao fruto é considerada uma forma de adubação exógena favorável ao meio ambiente, pois necessita de menor concentração do fertilizante devido aplicação direta. Estudos demonstram que a aplicação exógena de silício é benéfica para as plantas, resultando em um melhor crescimento e desenvolvimento (SAVVAS; NTATSI, 2015; ZHANG; LIANG; CHU, 2017), aumento no rendimento (BÉLANGER; BENHAMOU; MENZIES, 2003), tolerância a estresse abiótico e biótico (LIANG; SUN, 2007; ZHU *et al.*, 2004), manejo de macro e micronutrientes (TRIPATHI *et al.*, 2012), resistência contra pragas e patógenos (VAN BOCKHAVEN; DE VLEESSCHAUWER; HÖFTE, 2013; ZHANG *et al.*, 2013).

Estudos mostram que a resposta da aplicação exógena de silício parte de uma defesa multicamadas mediadas, devido a deposição de silício na parede celular epidérmica, proporcionando uma barreira física e, assim, impedindo a penetração de microrganismos (HAYASAKA; FUJII; ISHIGURO, 2008). Além disso o acúmulo de silício em células epidérmicas apresentou uma deposição de fenólicos ou fitoalexinas que incluem flavonoides em pepino, (BÉLANGER; BENHAMOU; MENZIES, 2003) rosas (SHETTY *et al.*, 2011) e fitoalexinas no arroz (RODRIGUES *et al.*, 2004). Além disso, após a infecção por patógenos, plantas de arroz cultivadas em solo com silício apresentaram um aumento na atividade de enzimas associadas ao sistema de defesa, como peroxidase e polifenol oxidase (CAI *et al.*, 2008).

Outra alternativa de sal inorgânico para aplicação em plantas é o cálcio, que apesar deste estar presente naturalmente no solo pela decomposição do leito de rochas, a concentração de

cálcio sofre influência de inúmeros fatores e pode ficar indisponível para as plantas por meio de lixiviação em solos altamente intemperizados (BARKER; PILBEAM, 2015). Pesquisas demonstram que o cálcio desempenha um papel importante, melhora o crescimento dos frutos e cria um equilíbrio hídrico entre o epicarpo e os tecidos internos da fruta, além de manter a elasticidade e firmeza das paredes celulares, diminuindo o risco do ataque de patógenos e aumenta o rendimento da cultura (DAVARPANA *et al.*, 2018; RANJBAR; RAHEMI; RAMEZANIAN, 2018).

O cálcio é um segundo mensageiro universal nas vias de transdução de sinal de hormônios e estímulos ambientais (chuva, vento, frio, luz e elicitores) (DEFALCO; BENDER; SNEDDEN, 2009). Evidências crescentes indicam que o cálcio desempenha um papel importante na biossíntese de fenólicos das frutas. A via de sinalização de cálcio foi indicada como responsável pelo acúmulo de antocianinas induzida pela sacarose em uvas pela ativação de genes da via dos flavonoides (GOLLOP *et al.*, 2002).

Os fertilizantes naturais são uma classe de produtos de manejo de culturas que visam a modulação do estresse das culturas para aumentar a produtividade (YAKHIN *et al.*, 2016). Essa ação consiste em estimular e/ou potencializar a resposta de defesa da planta por meio da aplicação de substâncias exógenas, como os sais inorgânicos (DELIOPOULOS; KETTLEWELL; HARE, 2010). Essas substâncias são aplicadas para aumentar a resistência das plantas a patógenos e por consequência aumentar a produtividade da planta e os níveis de metabólitos secundários como as fitoalexinas (XU *et al.*, 2014; ZARZECKA *et al.*, 2017).

O acúmulo de fitoalexinas nas plantas pode promover a resposta de defesa do hospedeiro (MENDOZA *et al.*, 2013). Além disto, esses metabólitos também influenciam nas características da uva e atuam como substâncias bioativas em humanos (GOMES *et al.*, 2019; GRIS *et al.*, 2013; TOALDO *et al.*, 2015a).

REFERÊNCIAS

ACUÑA-AVILA, P. *et al.* Relationship between the elemental composition of grapeyards and bioactive compounds in the Cabernet Sauvignon grapes *Vitis vinifera* harvested in Mexico. **Food Chemistry**, v. 203, p. 79–85, 2016.

AGUIAR, M. **O Vinho na era da Técnica e da Informação**. Belo Horizonte. 2008. p- 78-85.

AGUILERA, Y. *et al.* Black bean coats: New source of anthocyanins stabilized by β -cyclodextrin copigmentation in a sport beverage. **Food Chemistry**, v. 212, n. 561, p. 570, 2016.

ANASTASIADI, M. *et al.* Bioactive non-coloured polyphenols content of grapes, wines and vinification by-products: Evaluation of the antioxidant activities of their extracts. **Food Research International**, v. 43, n. 3, p. 805–813, 2010.

ANTOLOVICH, M. *et al.* Sample preparation in the determination of phenolic compounds in fruits. **The Analyst**, v. 125, n. 5, p. 989–1009, 2000.

ANTONIO, F. M.; DEOLINDA, I. M. **Toxicologia de Alimentos**. Varela, 2000. p-375-392.

ARCARI, S. G. *et al.* Brazilian fortified wines: Chemical composition, chromatic properties and antioxidant activity. **Food Research International**, v. 53, n. 1, p. 164–173, 2013.

ARGYRI, K. *et al.* Phenolic compounds in red wine digested in vitro in the presence of iron and other dietary factors. **International journal of food sciences and nutrition**, v. 56, n. 3, p. 213–22, maio 2005.

AUMÜLLER, G.; SALLES, A. D.; NARCISO, M. S. **Anatomia**. Nova Iguaçu: Guanabara Koogan, 2009.

AZMIR, J. *et al.* Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 426–436, 2013.

BADSHAH, H.; KIM, T. H.; KIM, M. O. Protective effects of Anthocyanins against Amyloid beta-induced neurotoxicity in vivo and in vitro. **Neurochemistry International**, v. 80, p. 51–59, 2015.

BARBA, F. J. *et al.* Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 49, p. 96–109, 2016.

BARKER, A.; PILBEAM, D. (EDS.). **Handbook of Plant Nutrition, Second Edition**. CRC Press, 2015. p. 845-853.

BATISTA, L. *et al.* Protein haze formation in wines revisited. The stabilising effect of organic acids. **Food Chemistry**, v. 122, n. 4, p. 1067–1075, 2010.

BÉLANGER, R. R.; BENHAMOU, N.; MENZIES, J. G. Cytological Evidence of an Active Role of Silicon in Wheat Resistance to Powdery Mildew (*Blumeria graminis* f. sp. *tritici*). **The American Phytopathological Society**, v. 93, n. 4, p. 402–410, 2003.

BERTOLDI, D. *et al.* Distribution of rare earth elements in *Vitis vinifera* L. “Chardonnay” berries. **Vitis**, v. 48, n. 1, p. 49–51, 2009.

BORGES, R. DE S. *et al.* Produção e qualidade de frutos de clones de videira “Concord” sobre diferentes porta-enxertos. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 44, n. 2, p. 198–204, 2014.

BOUAYED, J. *et al.* Bioaccessible and dialysable polyphenols in selected apple varieties following in vitro digestion vs. their native patterns. **Food Chemistry**, v. 131, n. 4, p. 1466–1472, 2012.

BOUAYED, J.; HOFFMANN, L.; BOHN, T. Total phenolics, flavonoids, anthocyanins and antioxidant activity following simulated gastro-intestinal digestion and dialysis of apple varieties: Bioaccessibility and potential uptake. **Food Chemistry**, v. 128, n. 1, p. 14–21, 2011.

BOULTON, R. B. *et al.* Malolactic Fermentation. In: **Principles and Practices of Winemaking**. Boston, MA: Springer US, 1999a. p. 244–278.

BRASIL. **LEI Nº 7.678, DE 8 DE NOVEMBRO DE 1988**, 1988. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/1980-1988/L7678.htm. Acesso em: 20 ago. 2019.

BRASIL. **Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA**. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/brasil>. Acesso em: 26 ago. 2019.

BRASIL, P. DA R. **Decreto nº 8198**, 2014. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Decreto/D8198.htm. Acesso em: 23 out. 2019.

BRIGHENTI, E.; TONIETTO, J. O clima de São Joaquim para a viticultura de vinhos finos- Classificação pelo Sistema CCM Geovíticola. **Embrapa Uva e Vinho - Artigo de divulgação na mídia (INFOTECA-E)**, 2011.

BUKARA, K. *et al.* In Vivo Performance of Fenofibrate Formulated With Ordered Mesoporous Silica Versus 2-Marketed Formulations: A Comparative Bioavailability Study in Beagle Dogs. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, 2016.

BURIN, V. M. *et al.* Cabernet Sauvignon wines from two different clones, characterization and evolution during bottle ageing. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. 1931–1938, 2011.

BURIN, V. M. *et al.* 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.

CAI, K. *et al.* Physiological and cytological mechanisms of silicon-induced resistance in rice

against blast disease. **Physiologia Plantarum**, v. 134, n. 2, p. 324–333, 2008.

CAMARGO, U. A. Porta-enxertos e cultivares de videira. **Embrapa Uva e Vinho - Artigo de divulgação na mídia (INFOTECA-E)**, v. 1, p. 5–11, 2008.

CAMARGO, U. A. *et al.* **Embrapa Uva e Vinho novas cultivares brasileiras de uva**. Bento Gonçalves: 2010. p. 23-31..

CATARINO, S.; CURVELO-GARCIA, A. S.; SOUSA, R. B. DE. Measurements of contaminant elements of wines by inductively coupled plasma-mass spectrometry: A comparison of two calibration approaches. **Talanta**, v. 70, n. 5, p. 1073–1080, 15 dez. 2006.

CHEYNIER, V.; SOUQUET, J. M.; MOUTOUNET, M. **American journal of enology and viticulture**. [s.l.] American Society of Enologists, 1989. v. 40

COSTANTINI, A.; GARCÍA-MORUNO, E.; MORENO-ARRIBAS, M. V. Biochemical Transformations Produced by Malolactic Fermentation. In: **Wine Chemistry and Biochemistry**. New York, NY: Springer New York, 2009. p. 27–57.

CUGNETTO, A. *et al.* Tracing the “terroirs” via the elemental composition of leaves, grapes and derived wines in cv Nebbiolo (*Vitis vinifera* L.). **Scientia Horticulturae**, v. 172, p. 101–108, 2014.

DALLANHOL, E. B.; TONINI, H. **Enoturismo** -. Porto Alegre. 2012. p 98-103.

DANI, C. *et al.* Phenolic content and antioxidant activities of white and purple juices manufactured with organically- or conventionally-produced grapes. **Food and Chemical Toxicology**, v. 45, n. 12, p. 2574–2580, 2007.

DAVARPANA, S. *et al.* Foliar calcium fertilization reduces fruit cracking in pomegranate (*Punica granatum* cv. Ardestani). **Scientia Horticulturae**, v. 230, p. 86–91, 2018.

DE QUIRÓS, A. R.-B.; LAGE-YUSTY, M. A.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J. HPLC-analysis of polyphenolic compounds in Spanish white wines and determination of their antioxidant activity by radical scavenging assay. **Food Research International**, v. 42, n. 8, p. 1018–1022, 2009.

DEFALCO, T. A.; BENDER, K. W.; SNEDDEN, W. A. Breaking the code: Ca²⁺ sensors in plant signalling. **The Biochemical journal**, v. 425, n. 1, p. 27–40, 2009.

DELIOPOULOS, T.; KETTLEWELL, P. S.; HARE, M. C. Fungal disease suppression by inorganic salts: A review. **Crop Protection**, v. 29, n. 10, p. 1059–1075, 2010.

DESPLOBINS, G. La recherche de reconnaissance de la qualité dans la vitiviniculture du santa catarina (brésil). **Agroalimentaria**, v. 8, n. 17, p. 39–48, 2003.

DI LECCE, G. *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.

DOMÍNGUEZ-PERLES, R. *et al.* Oxidative stress prevention and anti-apoptosis activity of

grape (*Vitis vinifera* L.) stems in human keratinocytes. **Food Research International**, v. 87, p. 92–102, 2016.

DOWNEY, M. O.; HARVEY, J. S.; ROBINSON, S. P. Synthesis of flavonols and expression of flavonol synthase genes in the developing grape berries of Shiraz and Chardonnay (*Vitis vinifera* L.). **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 9, n. 2, p. 110–121, 2003.

DU, G. et al. Polyphenols: Potential source of drugs for the treatment of ischaemic heart disease. **Pharmacology & Therapeutics**, v. 162, n. 23, p. 34, 2016.

DUYNHOVEN, J. *et al.* Metabolic fate of polyphenols in the human superorganism. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 108, n. Supplement_1, p. 4531–4538, 2011.

EKLUND, P. C. *et al.* Chemical studies on antioxidant mechanisms and free radical scavenging properties of lignans. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 3, n. 18, p. 3336, 2005.

EMBRAPA UVA E VINHO. **Programa Uvas do Brasil - Portal Embrapa**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/uva-e-vinho/programa-uvas-do-brasil>. Acesso em: 21 ago. 2019.

FAIRWEATHER-TAIT, S. J. Optimal nutrient requirements: important concepts. **Journal of Human Nutrition and Dietetics**, v. 6, n. 5, p. 411–417, 1993.

FAO, F. AND A. O. OF THE U. N. **Sustainable agriculture | Sustainable Development Goals** |. Disponível em: <http://www.fao.org/sustainable-development-goals/overview/fao-and-the-post-2015-development-agenda/sustainable-agriculture/en/>. Acesso em: 29 ago. 2019.

FAOSTAT. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, F. **FAOSTAT Crops**. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data>. Acesso em: 28 abr. 2019.

FARHADI, K. *et al.* Determination of phenolic compounds content and antioxidant activity in skin, pulp, seed, cane and leaf of five native grape cultivars in West Azerbaijan province, Iran. **Food Chemistry**, v. 199, p. 847–855, 2016.

FERNÁNDEZ-MAR, M. I. *et al.* Bioactive compounds in wine: Resveratrol, hydroxytyrosol and melatonin: A review. **Food Chemistry**, v. 130, n. 4, p. 797–813, 2012.

FERREIRA-LIMA, N. E. *et al.* Impact of pressing conditions on the phenolic composition, radical scavenging activity and glutathione content of Brazilian *Vitis vinifera* White Wines and Evolution During Bottle Ageing. **Food and Bioprocess Technology**, v. 9, n. 6, p. 944–957, 2016.

FERREIRA, V.; FERREIRA, M. D. M. **Vinhos do Brasil: do passado para o futuro**. 1. ed. Bento Gonçalves: 2016. p-134-142..

FLANZY, M.; AUBERT, S. Evaluation des composés phénoliques des vins blancs. **Annal Technologie Agriculture**, v. 18, n. 1, p. 27–44, 1969.

GARRIDO, J.; BORGES, F. Wine and grape polyphenols - A chemical perspective. **Food Research International**, v. 54, n. 2, p. 1844–1858, 2013.

GIÃO, M. S. *et al.* Effect of in vitro digestion upon the antioxidant capacity of aqueous extracts of *Agrimonia eupatoria*, *Rubus idaeus*, *Salvia sp.* and *Satureja montana*. **Food Chemistry**, v. 131, n. 3, p. 761–767, 2012.

GIOVANINNI, E.; MANFROI, V. **Viticultura e enologia elaboração de grandes vinhos nos terroirs brasileiros**. Porto Alegre: IFRS, 2009.

GIOVANNINI, E. **Manual de Viticultura**. 1. ed. Porto Alegre.2014. p231-245.

GOLLOP, R. *et al.* Expression of the grape dihydroflavonol reductase gene and analysis of its promoter region. **Journal of experimental botany**, v. 53, n. 373, p. 1397–409, 2002.

GOMES, T. M. *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.

GRAAFF, V. DE. **Anatomia Humana**. Barueri: Manole, 2003.

GRIS, E. F. *et al.* Proanthocyanidin profile and antioxidant capacity of Brazilian *Vitis vinifera* red wines. **Food Chemistry**, v. 126, n. 213, p. 220, 2011.

GRIS, E. F. *et al.* Phenolic profile and effect of regular consumption of Brazilian red wines on in vivo antioxidant activity. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 31, p. 31–40, 2013.

HAAS, I. C. *et al.* Polyphenolic profile, macro- and microelements in bioaccessible fractions of grape juice sediment using in vitro gastrointestinal simulation. **Food Bioscience**, 2018.

HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. M. C. [1] Role of free radicals and catalytic metal ions in human disease: An overview. **Methods in Enzymology**, v. 186, p. 1–85, 1 jan. 1990.

HAYASAKA, T.; FUJII, H.; ISHIGURO, K. The Role of Silicon in Preventing Appressorial Penetration by the Rice Blast Fungus. **Phytopathology**, v. 98, p. 1038-1044. 2008.

HEYWOOD, V. H. **Flowering plants of the world**. Oxford University Press, 1993.p.173-179.

HUANG, D.; BOXIN, O.; PRIOR, R. L. The Chemistry behind Antioxidant Capacity Assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 1841–1856, 2005.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola 2019**. Disponível em:
[http://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_\[mensal\]/Fasciculo/lspa_201901.pdf](http://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201901.pdf) Acesso em: 10 set. 2019

- IBRAVIN. Ibravin | Instituto Brasileiro do Vinho. 2017. **História do Vinhão Brasil**. Disponível em: <https://www.ibravin.org.br/Historia-do-Vinho-no-Brasil> Acesso em: 10 jun. 2019
- JACKSON, D. I.; LOMBARD, P. B. **American journal of enology and viticulture**. American Society of Enologists, 1993. v. 44
- JACKSON, R. S. 2 – Grape Species and Varieties. In: **Wine Science**. London, UK. 3ed. 2008, p. 15–49.
- JACKSON, R. S. 3 – Grapevine Structure and Function. In: **Wine Science**. London, UK. 3ed. 2008, p. 50–107.
- JACKSON, R. S. 6 – Chemical Constituents of Grapes and Wine. In: **Wine Science**. London, UK. 3ed. .2008, p. 270–331.
- JACKSON, R. S. 10 – Wine Laws, Authentication, and Geography. In: **Wine Science**. London, UK. 3ed. 2008, p. 577–640.
- JACKSON, R. S. 7 – Fermentation. In: **Wine Science**. London, UK. 3ed. 2008, p. 332–417.
- JACKSON, R. S. 4 – Vineyard Practice. In: **Wine Science**. London, UK. 3ed. 2008, p. 108–238.
- KEMPERMAN, R. A. *et al.* Impact of polyphenols from black tea and red wine/grape juice on a gut model microbiome. **Food Research International**, v. 53, n. 2, p. 659–669, 2013.
- KENNEDY, J. A. Understanding berry development. **Winery and Vineyard**, v. 24, n. 1–7, 2002.
- KENNEDY, J. A.; MATTHEWS, M. A.; WATERHOUSE, A. L. Changes in grape seed polyphenols during fruit ripening. **Phytochemistry**, v. 55, n. 1, p. 77–85,. 2000.
- LAKSHMI, B. V. S.; SUDHAKAR, M.; APARNA, M. Protective potential of Black grapes against lead induced oxidative stress in rats. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 35, p. 361–368, 2013.
- LAMUELA-RAVENTOS, R. M. *et al.* Direct HPLC Analysis of cis- and trans-Resveratrol and Piceid Isomers in Spanish Red *Vitis vinifera* Wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, n. 2, p. 281–283, 1995.
- LI, J. *et al.* In vitro bioaccessibility and in vivo relative bioavailability in 12 contaminated soils: Method comparison and method development. **Science of The Total Environment**, v. 532, p. 812–820, 2015.
- LIANG, Y.; SUN, W. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: A review. **Environmental Pollution**, v. 147, n. 2, p. 422–428, 2007.
- LOMBARDO, J. A. **Santa Catarina á Mesa**. 2. ed. 2009. São Paulo.

MAGALHÃES, L. M. *et al.* Methodological aspects about in vitro evaluation of antioxidant properties. **Analytica Chimica Acta**, v. 613, n. 1, p. 1–19, 2008.

MAKRIS, D. P. *et al.* The effect of polyphenolic composition as related to antioxidant capacity in white wines. **Food Research International**, v. 36, n. 8, p. 805–814, 2003.

MAKRIS, D. P.; KALLITHRAKA, S.; KEFALAS, P. Flavonols in grapes, grape products and wines: Burden, profile and influential parameters. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, n. 5, p. 396–404, 2006.

MANACH, C. *et al.* Polyphenols: food sources and bioavailability. **The American journal of clinical nutrition**, v. 79, n. 5, p. 727–47, 2004.

MATEUS, N. *et al.* A New Class of Blue Anthocyanin-Derived Pigments Isolated from Red Wines. **American Chemical Society**, v. 51, p. 1919–1923, 2003.

MENDOZA, L. *et al.* Characterization of extracts from winery by-products with antifungal activity against *Botrytis cinerea*. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 360–364, 2013.

MINEKUS, M. *et al.* A standardised static in vitro digestion method suitable for food – an international consensus. **Food & Functional**, v. 5, n. 5, p. 1113–1124, 2014.

MOON, J.-K.; SHIBAMOTO, T. Antioxidant Assays for Plant and Food Components. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 5, p. 1655–1666, 2009.

MORENO-ARRIBAS, M. V.; POLO, M. C. Special Wines Production. In: **Wine Chemistry and Biochemistry**. New York, NY: Springer New York, 2009. p. 59–59.

MORENO-ARRIBAS, M. V.; POLO, M. C. Phenolic Compounds. In: **Wine Chemistry and Biochemistry**. New York, NY: Springer New York, 2009. p. 437–437.

MORENO-ARRIBAS, M. V.; POLO, M. C. **Wine Chemistry and Biochemistry**. 2008. v. 53

MORGANO, M. A.; QUEIROZ, S. C. DO N.; FERREIRA, M. M. C. Determinação dos teores de minerais em sucos de frutas por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 3, p. 344–348, 1999.

MOTILVA, M.-J. *et al.* Human bioavailability and metabolism of phenolic compounds from red wine enriched with free or nano-encapsulated phenolic extract. **Journal of Functional Foods**, v. 25, p. 80–93, 2016.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, n. 1, p. 95–111, 2004.

NATIVIDADE, M. M. P. *et al.* Simultaneous analysis of 25 phenolic compounds in grape juice for HPLC: Method validation and characterization of São Francisco Valley samples.

Microchemical Journal, v. 110, p. 665–674, 2013.

NIXDORF, S. L.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Brazilian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel: Phenolic composition and antioxidant capacity. **Analytica Chimica Acta**, v. 659, n. 1, p. 208–215, 2010.

NUNES, M. A. *et al.* Cardioprotective properties of grape seed proanthocyanidins: An update. **Trends in Food Science & Technology**, v. 57, p. 31–39, 2016.

O'BYRNE, D. J. *et al.* Comparison of the antioxidant effects of Concord grape juice flavonoids α -tocopherol on markers of oxidative stress in healthy adults. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 76, n. 6, p. 1367–1374, 2002.

OECD, O. FOR E. C. AND D. **Mainstreaming Biodiversity for Sustainable Development**. OECD, 2018.

OGA, Z. **Fundamentos De Toxicologia**. Atheneu, 1996.

PALLIOTTI, A. *et al.* Changes in vineyard establishment and canopy management urged by earlier climate-related grape ripening: A review. **Scientia Horticulturae**, v. 178, p. 43–54, 23 out. 2014.

PANCERI, C. P. *et al.* 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.

PANCERI, C. P. *et al.* 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.

PANTELIC, M. M. *et al.* Identification and quantification of phenolic compounds in berry skin, pulp, and seeds in 13 grapevine varieties grown in Serbia. **Food Chemistry**, v. 211, p. 243–252, 2016.

PINEDA-VADILLO, C. *et al.* *In vitro* digestion of dairy and egg products enriched with grape extracts: Effect of the food matrix on polyphenol bioaccessibility and antioxidant activity. **Food Research International**, 2016.

PINEDA-VADILLO, C. *et al.* The food matrix affects the anthocyanin profile of fortified egg and dairy matrices during processing and *in vitro* digestion. **Food Chemistry**, v. 214, p. 486–496, 1 jan. 2017.

PINZANI, P. *et al.* Red or white wine assumption and serum antioxidant capacity. **Archives of Gerontology and Geriatrics**, v. 51, n. 3, p. e72–e74, 1 nov. 2010.

POUDEL, P. R. *et al.* Phenolic compounds and antioxidant activities of skins and seeds of five wild grapes and two hybrids native to Japan. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, n. 8, p. 622–625, 2008.

- PROGOETHE. **Progoethe - Histórico**. Disponível em: <http://www.progoethe.com.br/historico.php?id=1>. Acesso em: 21 ago. 2019.
- PROTAS, F. J. S.; CAMARGO, U. A. **Vitivinicultura Brasileira Panorama Setorial em 2010**. 1. ed. Bento Gonçalves.
- RANJBAR, S.; RAHEMI, M.; RAMEZANIAN, A. Comparison of nano-calcium and calcium chloride spray on postharvest quality and cell wall enzymes activity in apple cv. Red Delicious. **Scientia Horticulturae**, v. 240, p. 57–64, 20 out. 2018.
- RATNAM, D. V. *et al.* Role of antioxidants in prophylaxis and therapy: A pharmaceutical perspective. **Journal of Controlled Release**, v. 113, n. 3, p. 189–207, 20 jul. 2006.
- REBELLO, L. P. G. *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, n. 1, p. 354–366, 2013.
- RIBÉREAU-GAYON, P. *et al.* **Handbook of Enology, The Chemistry of Wine: Stabilization and Treatments: Second Edition**. 2006. v. 2. p 534-536.
- RINALDI, A. *et al.* Transfer of tannin characteristics from grape skins or seeds to wine-like solutions and their impact on potential astringency. **LWT - Food Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 667–676, set. 2015.
- RIZZON, L.; MANFROI, V.; MENEGUZZO, J. Elaboração de suco de uva na propriedade vitícola. **Embrapa Uva e Vinho - Artigo de divulgação na mídia (INFOTECA-E)**, v. 1, p. 24, 1998.
- ROCKENBACH, I. I. *et al.* Phenolic compounds and antioxidant activity of seed and skin extracts of red grape (*Vitis vinifera* and *Vitis labrusca*) pomace from Brazilian winemaking. **Food Research International**, v. 44, n. 897, p. 901, 2011.
- RODRIGUES, F. Á. *et al.* Silicon Enhances the Accumulation of Diterpenoid Phytoalexins in Rice: A Potential Mechanism for Blast Resistance. **Phytopathology**, v. 94, n. 2, p. 177–183, 5 fev. 2004.
- RODRÍGUEZ MONTEALEGRE, R. *et al.* Phenolic compounds in skins and seeds of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, n. 6–7, p. 687–693, 2006.
- ROOHINEJAD, S. *et al.* Negative pressure cavitation extraction: A novel method for extraction of food bioactive compounds from plant materials. **Trends in Food Science & Technology**, v. 52, p. 98–108, 2016.
- SALVIA-TRUJILLO, L. *et al.* In vitro and in vivo study of fucoxanthin bioavailability from nanoemulsion-based delivery systems: Impact of lipid carrier type. **Journal of Functional Foods**, v. 17, p. 293–304, 2015.
- SAMARANAYAKA, A. G. P.; LI-CHAN, E. C. Y. Food-derived peptidic antioxidants: A

review of their production, assessment, and potential applications. **Journal of Functional Foods**, v. 3, n. 4, p. 229–254, 1 out. 2011.

SANCHEZ-MORENO, C. Review: Methods Used to Evaluate the Free Radical Scavenging Activity in Foods and Biological Systems. **Food Science and Technology International**, v. 8, n. 3, p. 121–137, 1 jun. 2002.

SANTOS, L. P. *et al.* Phenolic compounds and fatty acids in different parts of *Vitis labrusca* and *V. vinifera* grapes. **Food Research International journal**, v. 44, n. 1414, p. 1418, 2011.

SANZ-BUENHOMBRE, M. *et al.* Bioavailability and the mechanism of action of a grape extract rich in polyphenols in cholesterol homeostasis. **Journal of Functional Foods**, v. 21, p. 178–185, 2016.

SARTOR, S. *et al.* Particularities of Syrah wines from different growing regions of Southern Brazil: grapevine phenology and bioactive compounds. **Journal of Food Science and Technology**, v. 54, n. 6, p. 1414–1424, 7 maio 2017.

SAVVAS, D.; NTATSI, G. Biostimulant activity of silicon in horticulture. **Scientia Horticulturae**, v. 196, p. 66–81, 30 nov. 2015.

SCHAICH, K. M.; TIAN, X.; XIE, J. Hurdles and pitfalls in measuring antioxidant efficacy: A critical evaluation of ABTS, DPPH, and ORAC assays. **Journal of Functional Foods**, v. 14, p. 111–125, 2015.

SCHIEBER, A.; EDEAS, M. Bonn Polyphenols World Conference: Targeting food today for the health of tomorrow: Strategic role of polyphenols to prevent chronic diseases. **Food Research International**, v. 65, 2014.

SCHUCK, M. R. *et al.* Molecular characterization of grapevine from Santa Catarina, Brazil, using microsatellite markers. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, n. 5, p. 487–495, maio 2009.

SHETTY, R. *et al.* Silicon-induced changes in antifungal phenolic acids, flavonoids, and key phenylpropanoid pathway genes during the interaction between miniature roses and the biotrophic pathogen *Podosphaera pannosa*. **Plant physiology**, v. 157, n. 4, p. 2194–205, 1 dez. 2011.

SHOJI, T. Chapter 26 – Chemical Properties, Bioavailability, and Metabolomics of Fruit Proanthocyanidins. In: **Polyphenols in Human Health and Disease**. 2014. p. 339–351.

SIES, H. Strategies of antioxidant defense. **European Journal of Biochemistry**, v. 215, n. 2, p. 213–219, 1993.

SILVA, L. R.; QUEIROZ, M. Bioactive compounds of red grapes from Dão region (Portugal): Evaluation of phenolic and organic profile. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, v. 6, n. 4, p. 315–321, 2016.

SÔNEGO, O. R. **Principais doenças fúngicas da videira no Brasil**. 3. ed. Bento

Gonçalves: Embrapa-cnptia, 2000.

SONG, H. *et al.* Dietary sweet cherry anthocyanins attenuates diet-induced hepatic steatosis by improving hepatic lipid metabolism in mice. **Nutrition**, v. 32, n. 7, p. 827–833, 2016.

TAGLIAZUCCHI, D. *et al.* In vitro bio-accessibility and antioxidant activity of grape polyphenols. **Food Chemistry**, v. 120, n. 2, p. 599–606, 2010.

TAKASHIMA, M. *et al.* Assessment of antioxidant capacity for scavenging free radicals in vitro: A rational basis and practical application. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 52, n. 7, p. 1242–1252, 2012.

THIRUCHENDURAN, M. *et al.* Protective effect of grape seed proanthocyanidins against cholesterol cholic acid diet-induced hypercholesterolemia in rats. **Cardiovascular Pathology**, v. 20, n. 6, p. 361–368, 2011.

THIS, P.; LACOMBE, T.; THOMAS, M. R. Historical origins and genetic diversity of wine grapes. **Trends in Genetics**, v. 22, n. 9, p. 511–519, 2006.

TOALDO, I. M. *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.

TORMEN, L. *et al.* Rapid assessment of metal contamination in commercial fruit juices by inductively coupled mass spectrometry after a simple dilution. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, n. 1, p. 95–102, 2011.

TRIPATHI, D. K. *et al.* Impact of exogenous silicon addition on chromium uptake, growth, mineral elements, oxidative stress, antioxidant capacity, and leaf and root structures in rice seedlings exposed to hexavalent chromium. **Acta Physiologiae Plantarum**, v. 34, n. 1, p. 279–289, 2012.

VAN BOCKHAVEN, J.; DE VLEESSCHAUWER, D.; HÖFTE, M. Towards establishing broad-spectrum disease resistance in plants: silicon leads the way. **Journal of Experimental Botany**, v. 64, n. 5, p. 1281–1293, 2013.

VERMERRIS, W.; NICHOLSON, R. **Phenolic Compound Biochemistry**. 2009. v. 53

WANG, B. *et al.* Root restriction affects anthocyanin accumulation and composition in berry skin of ‘Kyoho’ grape (*Vitis vinifera* L. × *Vitis labrusca* L.) during ripening. **Scientia Horticulturae**, v. 137, p. 20–28, 2011.

WITTSIEPE, J. *et al.* Comparison of different digestive tract models for estimating bioaccessibility of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) from red slag ‘Kieselrot’. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 203, n. 3, p. 263–273, 2001.

XU, W. *et al.* Effect of calcium on strawberry fruit flavonoid pathway gene expression and anthocyanin accumulation. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 82, p. 289–298, 2014.

YAKHIN, O. I. *et al.* Biostimulants in Plant Science: A Global Perspective. **Frontiers in plant science**, v. 7, p. 2049, 2016.

YANG, Y. *et al.* The events relating to lanthanide ions enhanced permeability of human erythrocyte membrane: binding, conformational change, phase transition, perforation and ion transport. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 61, n. 3, p. 401–407, 2010.

ZAMORA, F. Biochemistry of Alcoholic Fermentation. In: **Wine Chemistry and Biochemistry**. New York, NY: Springer New York, 2009. p. 3–26.

ZARZECKA, K. *et al.* The effect of herbicides and biostimulants on polyphenol content of potato (*Solanum tuberosum* L.) tubers and leaves. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 18, p. 245–253, 2017.

ZHANG, G. *et al.* Stimulation of phenolic metabolism by silicon contributes to rice resistance to sheath blight. **Journal Plant Nutrition Soil Science**, v. 176, p. 118–124, 2013.

ZHANG, M.; LIANG, Y.; CHU, G. Applying silicate fertilizer increases both yield and quality of table grape (*Vitis vinifera* L.) grown on calcareous grey desert soil. **Scientia Horticulturae**, v. 225, p. 757–763, 2017.

ZHU, Z. *et al.* Silicon alleviates salt stress and increases antioxidant enzymes activity in leaves of salt-stressed cucumber (*Cucumis sativus* L.). **Plant Science**, v. 167, n. 3, p. 527–533, 2004.

CAPÍTULO 2-
COMPOSIÇÃO FITOQUÍMICA E ELEMENTAR DE UVAS HIBRÍDOS.
CARACTERIZAÇÃO DA CASCA, POLPA E SEMENTE DAS UVAS.

1 INTRODUÇÃO

A uva é uma das frutas mais consumidas em sua forma fresca e é considerada economicamente uma importante matéria-prima devido ao seu uso no desenvolvimento de diversos produtos, como vinhos, sucos e geleias (FAO, 2016). Embora o cultivo da uva no Brasil seja recente, quando comparado aos países tradicionais, há um potencial diversificado da viticultura devido às condições ambientais em diferentes regiões do território, onde as áreas de produção de uva são caracterizadas por diferentes tipos de clima e solo (GIOVANNINI, 2014)

O efeito protetor das frutas e vegetais são particularmente atribuído as substâncias com capacidade antioxidante, entre estas os fenólicos, que são responsáveis pelo potencial bioativo *in vitro* reportado em vinhos de uvas viníferas (BURIN *et al.*, 2011). Não obstante, um elevado potencial antioxidante *in vitro* foi reportado para uvas, vinhos e sucos de variedades *V. labrusca* (NIXDORF; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2010; ROCKENBACH *et al.*, 2011b; TOALDO *et al.*, 2015a). As cascas e sementes da uva são uma rica fonte de substâncias bioativas (DE HARO *et al.*, 2016; FARHADI *et al.*, 2016).

Estudos anteriores relataram as características fitoquímicas e elementar dos sucos, vinhos derivados híbridos: Goethe, Concord, Isabel Precoce e Grano d'Oro (FERREIRA-LIMA; BURIN; BORDIGNON-LUIZ, 2013; HAAS *et al.*, 2018; TOALDO *et al.*, 2015).

A caracterização da casca, polpa e semente dessas variedades de híbridos, gera perspectivas de contribuição com apelo a composição das uvas, promovendo a agregação de valor aos produtos. No nosso conhecimento, nenhum estudo sobre a composição fitoquímica e elementar da casca, polpa e sementes destes híbridos foi publicado até o momento. Assim, uma análise dos principais constituintes bioativos da semente, casca e polpa de uvas Goethe, Isabel Precoce, Concord e Grano d'Oro, a fim de avaliar a composição e sua correlação com o potencial antioxidante das diferentes constituintes da uva.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 REAGENTES QUIMÍCOS

Padrões analíticos de polifenóis (ácidos gálico, protocatecúico, vanílico, syringic, elágico, trans-cafárico, cafeico, p-cumárico e ferúlico, (+) - catequina, (-) - epicatequina, malvidina-3-O-glicosídeo, delphinidina 3-O-glucosídeo, cianidina-3-O-glicosídeo, peonidina-3-O-glicosídeo, malvidina-3,5-diglucosídeo, cianidina-3,5-diglucosídeo, proantocianidinas B1 e B2, miricetina, quercetina, kaempferol, tirosol e *trans*-resveratrol), ácidos orgânicos (tartárico, málico e cítrico), DPPH • (1,1-difenil-2-picrilhidrazila), ABTS • + ácido [2,2-azino-bis (3-etilbenzotiazolino-6-sulfônico)], Os reagentes Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico) e Folin-Ciocalteu foram obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, EUA). Todos os solventes cromatográficos eram de grau HPLC, Merck (Darmstadt, Alemanha). A água ultrapura foi obtida a partir de um sistema de água Milli-Q Plus (Millipore, Bedford, MA, EUA). Soluções padrão certificadas contendo 1000 mg / L de cada elemento foram usados para preparar as curvas analíticas de calibração. Ácido clorídrico, ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio foram adquiridos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

2.2 AMOSTRAS

Uvas tintas safra 2015 (Grano d'Oro, Concord e Isabel Precoce), foram colhidas, na Estação Experimental da Empresa de Pesquisa Agrícola do Estado de Santa Catarina (EPAGRI), Videira, Santa Catarina, Brasil (27° 02' 15" S 51° 08' 07" W) e a variedade Goethe foi colhida numa vinícola comercial, Urussanga, Santa Catarina, Brasil (26° 58' 44.5" S 48° 47' 51.8" W). Três lotes de uva (5 kg cada) foram amostrados seguindo um trajeto em “zig-zague” entre duas fileiras marcadas de videiras em três zonas diferentes do vinhedo. Todas as uvas foram colhidas no estágio de maturação comercial. As bagas de uva de cada lote foram separadas aleatoriamente escolhendo bagas das partes superior, central e inferior de cada cacho. As uvas frescas foram lavadas em água corrente e secas à temperatura ambiente (25 °C), e imediatamente realizado as análises físico-químicas (Tabela 1) de acordo com a (OIV, 2018). Posteriormente as amostras foram separadas em partes, casca, polpa e semente, foram armazenadas (-12 °C) para realização das demais análises.

Preparo de amostra

As cascas, polpas e sementes foram previamente desidratadas em estufa (Modelo TE-394/2, Tecnal®, Piracicaba, Brasil) com circulação de ar até peso constante a 35 °C, durante 5h e 20min, 7h e 50min e 4h e 45min, respectivamente. Posteriormente as amostras foram

trituras em moinho (Modelo Q298A, Quimis, Diadema, Brasil) e tamisadas (20 mesh), separadamente, a semente foi desengordurada com éter etílico. As amostras (cascas, polpas e sementes desengorduradas) (1g) foram transferidas para tubos Falcon de 15 mL, adicionadas de 5 mL do solvente (metanol 80:20 v/v), agitados durante 5 minutos (25 °C) em vortex (Vixar), seguida de centrifugação a 2.480 g (Kindly KC8) por 10 minutos. O sobrenadante foi separado e a amostra submetida a uma segunda extração, os sobrenadantes foram combinados e concentrados em rota-evaporador (FISATOM) a temperatura de 30 °C e ressuspensos em metanol-água 50:50 (v/v), para realizar as análises espectrofotométricas e cromatográficas. Os extratos foram preparados em duplicata.

2.3 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA

As análises físico-químicas avaliadas foram pH (pH Mettler Toledo 220 Mettler Toledo), teor de sólidos solúveis (SST; ° Brix) (brix 90 Mettler Toledo) e acidez total titulável (g/L ácido tartárico),

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos para uvas de diferentes variedades

Parâmetros físico-químicos	Goethe	Concord	Isabel Precoce	Grano d'Oro
Peso da baga	5,13 ^d ±0,06	3,03 ^c ±0,06	2,63 ^b ±0,06	2,43 ^a ±0,06
pH	3,29 ^b ±0,01	3,33 ^c ±0,06	3,40 ^c ±0,01	3,24 ^a ±0,01
SST (°Brix)	12,8 ^a ±0,10	14,73 ^c ±0,15	16,47 ^d ±0,06	13,7 ^b ±0,10
Acidez Total	11,07 ^b ±0,14	13,02 ^d ±0,06	7,20 ^a ±0,05	11,54 ^c ±0,06
Índice de Maturação	5,13 ^d ±0,06	3,03 ^c ±0,06	2,63 ^b ±0,06	2,43 ^a ±0,06
Ácido Tartárico (g/L)	0,26 ^a ±0,00	3,61 ^c ±0,02	3,45 ^b ±0,04	7,19 ^d ±0,00
Ácido Málico (g/L)	1,85 ^a ±0,01	21,97 ^c ±0,44	14,32 ^b ±0,29	36,20 ^d ±0,44
Ácido Cítrico (g/L)	0,01 ^a ±0,00	0,16 ^b ±0,00	0,19 ^c ±0,01	1,10 ^d ±0,00

SST= Sólidos Solúveis Total, Acidez total, expressa em mg/L de ácido tartárico. Índice de maturação (SST/AT)

2.4 ANÁLISES ESPECTROFOTOMÉTRICAS

As análises espectrofotométricas foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis (Hitachi U-2010, CA, EUA). Os extratos foram analisados quanto a polifenóis estimados como capacidade redutora do Folin-Ciocalteu (FC) (mg/g ácido gálico) (SINGLETON; ROSSI, 1965). Flavonóis totais (TF) (mg/g catequina) foram determinados usando o método p-dimetilaminocinamaldeído (DMACA) (ARNOUS; MAKRIS; KEFALAS, 2002). A

determinação de taninos condensados (TC) foi obtida de acordo com Travaglia (2011). As antocianinas monoméricas totais (AMT) foram quantificadas em amostras de casca das variedades tintas, utilizando o método de pH diferencial (GIUSTI; WROLSTAD, 2001) e expressas como malvidina-3,5-diglicosídeo (mg/100g). A capacidade antioxidante foi avaliada pela atividade de eliminação de radicais livres (ABTS^{•+}) (RE *et al.*, 1999) e DPPH^{•+} (KIM; GUO; PACKER, 2002) e o poder de redução de íons metálicos (FRAP)(ARNOUS *et al.*, 2002), expressas em equivalentes de Trolox ($\mu\text{mol/TEAC } 100\text{g}$).

2.5 COMPOSIÇÃO DE FENÓLICOS INDIVIDUAIS E ÁCIDOS ORGÂNICOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu, Kyoto, Japão), conectado a um detector de arranjo fotodiodo (HPLC-DAD). As separações foram realizadas em uma coluna de fase reversa (C18) ($4,6 \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$) (Shimadzu).

Neste estudo, dezesseis fenólicos pertencentes às classes dos ácidos fenólicos, estilbenos, tirosol e flavonoides (flavonoides e flavonóis) foram quantificados nas amostras utilizando o método descrito por Burin, Ferreira-Lima, Panceri, & Bordignon-Luiz (2014) com modificações. A fase móvel consistiu de água: ácido acético (98: 2 v/v) (A) e água:acetonitrila:ácido acético (58:40:2 v/v/v) (B), a taxa de fluxo foi de 0,9 mL/min, com detecção a 280 nm para flavanóis, ácidos hidroxibenzóicos e tirosol, 320 nm para ácidos hidrocínâmicos, 306 nm para *trans*-resveratrol e 360 nm para flavonóis. A determinação dos ácidos tartárico, málico e cítrico foi realizada de acordo com Escobal, Iriondo, Laborra, Elejalde, & Gonzalez (1998), com modificações. Como fase móvel foi utilizado água ultrapura acidificada (ácido fosfórico a 12 g/L, v/v) e taxa de fluxo de 0,7 mL/min. A detecção foi fixada em 212 nm. As antocianinas foram quantificadas de acordo com Revilla *et al.*, (1999). A quantificação dos fenólicos individuais foi realizada por meio de calibração matricial com a análise realizada em triplicatas.

2.6 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR POR ICP-OES

A análise elementar foi realizada usando o ICP-OES (Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente), modelo iCAP 6300 DUO equipado com um

amostrador automático CETAC ASX-520 (ThermoScientific, MA, EUA). Argônio com 99,95% de pureza foi usado. Os parâmetros operacionais foram o modo de auto-lente, o fluxo de gás principal foi de 0,38 L / min e o fluxo de gás auxiliar de 1,0 L / min, potência de radiofrequência de 1300 W. Os elementos monitorados foram K, Mg, Ca, P, Sr, Mn, Fe, Zn, Se, Cu, Cd, Cr, Al, Ni e Pb.

2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos como média \pm desvio padrão. Utilizou-se o programa Statistic (versão 7.0; TIBCO Software Inc., Palo Alto, CA) para realizar a análise de variância (ANOVA), teste de Tukey HSD ($p < 0,05$) e correlação de Pearson.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 COMPOSIÇÃO FITOQUÍMICA DA CASCA, POLPA E SEMENTE

A concentração de polifenóis estimados como capacidade redutora do Folin-Ciocalteu, flavanóis totais, tanino condensados e antocianinas monoméricas totais obtidas nos extratos de cascas, polpa e sementes das diferentes variedades de uva está ilustrada na Tabela 2. Foi observado diferença significativa ($p < 0,05$) na concentração de polifenóis estimados como capacidade redutora do Folin-Ciocalteu (FC) nas diferentes partes da uva. Conforme apresentado na Tabela 2, os extratos de sementes obtiveram maiores concentrações de FC. Duba e colaboradores (2015), relataram uma comparação entre sementes e cascas de uvas extraídas por diferentes métodos, onde sementes apresentam uma maior concentração fenólica que a casca e polpa independente do método empregado para a extração. Divergente do obtido por Farhadi e colaboradores (2016) onde comparando casca, polpa, semente e folha de seis diferentes variedades (*V. vinifera* L.) neste trabalho a casca apresentou as maiores concentrações. As variedades Concord e Grano d'Oro apresentaram as maiores concentrações de FC. As cascas de uvas tintas apresentaram maior concentração de FC que as variedades brancas isso é justificável pela classe das antocianinas, majoritárias nas cascas tintas (PANTELIC *et al.*, 2016). A concentração de FC nas cascas obteve uma correlação significativa positiva ($R=0,94$) com o teor de antocianinas monoméricas totais.

De acordo com os resultados apresentados (Tabela 2), observou-se uma diferença significativa ($p < 0,05$) na concentração de antocianinas monoméricas totais nas variedades tintas. O extrato que obteve a maior concentração foi da variedade Grano d'Oro e menor concentração da variedade Isabel Precoce.

Os extratos de semente apresentaram maior concentração de flavanóis totais em todas as cultivares, destacando-se a variedade Grano d'Oro com a maior concentração. A polpa é a parte do fruto com menor concentração em flavanóis das uvas. Farhadi e colaboradores (2016), quantificaram flavanóis totais na casca, polpa, semente e folha de diferentes variedades, porém a concentração de flavonóis não seguiu um padrão, em algumas variedades as maiores concentrações foram observadas na semente (Ghareghandome e agshami), outras na casca (Hosseini, Ghareshami e Ghareshira) e na polpa (Muscat).

Tabela 2. Composição fenólica (mg/g) das casca, polpa e semente, das variedades de uva Goethe, Isabel Precoce, Concord e Grano d'Oro.

	FC	FT	TC	AMT
<i>Goethe (UB)</i>				
Casca	22,29 ^a ±2,02	17,89 ^a ±0,89	1,89 ^a ±0,02	-
Polpa	2,28 ^a ±0,19	14,22 ^c ±0,03	-	-
Semente	224,13 ^a ±2,69	44,72 ^a ±1,13	18,60 ^a ±0,06	-
<i>Concord (UT)</i>				
Casca	304,16 ^d ±11,73	138,33 ^c ±2,89	4,89 ^c ±0,02	14,08 ^b ±0,06
Polpa	3,16 ^a ±0,68	13,67 ^b ±0,04	-	-
Semente	520,91 ^c ±21,51	177,57 ^b ±2,69	138,79 ^d ±0,57	-
<i>Isabel (UT)</i>				
Casca	192,44 ^b ±1,05	122, 57 ^b ±1,53	5,35 ^d ±0,04	5,17 ^a ±0,06
Polpa	4,91 ^b ±0,10	13,09 ^a ±0,02	-	-
Semente	470,30 ^b ±7,30	188,15 ^c ±2,49	122,22 ^b ±0,32	-
<i>Grano d'Oro(UT)</i>				
Casca	272,96 ^c ±7,24	153,08 ^d ± 2,65	2,14 ^b ±0,01	17,65 ^c ±0,59
Polpa	16,21 ^c ±0,10	32,57 ^d ±0,05	-	-
Semente	523,77 ^c ±15,64	201,54 ^d ±5,02	127,67 ^c ±0,06	-

Os resultados são expressos como média ± desvio padrão (n = 3). Letras diferentes na mesma coluna representam diferenças significativas de acordo com o teste de Tukey ($p \leq 0,05$) entre diferentes variedades para a mesma matriz. UB: uva branca. UT: uva tinta. FT: Flavanóis totais, TC: Taninos condensados, AMT: Antocianinas monoméricas totais, FC: Polifenóis estimados como capacidade redutora do Folin-Ciocalteu.

Para quantificar as substâncias derivadas dos ácidos hidroxibenzóico e hidroxicinâmicos, em extratos de casca, polpa e semente, das variedades Goethe, Concord, Isabel Precoce e Grano d'Oro, utilizou-se um HPLC-DAD, uma grande variedade de substâncias foi quantificada (Tabela 3) em todos os constituintes da uva, mas principalmente nas semente e casca.

Tabela 3. Ácidos fenólicos individuais (mg/g) da cascas, polpas e sementes das variedades de uva Goethe, Concord, Isabel e Grano d'Oro

SUBSTÂNCIAS INDIVIDUAIS	<i>Ácidos hidroxibenzóico</i>					<i>Ácidos hidroxicinâmicos</i>			
	Gálico	Protocateico	Vanílico	Siríngico	Elágico	<i>trans</i> - caftárico	Cafeico	<i>p</i> -cumárico	Ferúlico
<i>Goethe (UB)</i>									
Casca	10,20 ^a ±0,30	nd	nd	1,91 ^a ±0,03	nd	3,70 ^a ±0,00	2,85 ^a ±0,00	1,66 ^a ±0,02	nd
Polpa	0,91 ^a ±0,00	nd	nd	0,91 ^a ±0,00	nd	2,67 ^a ±0,07	nd	1,74 ^a ±0,00	nd
Semente	2,87 ^a ±0,04	1,94 ^a ±0,01	0,25 ^a ±0,00	2,92 ^a ±0,00	nd	2,49 ^a ±0,00	2,71 ^a ±0,03	1,66 ^a ±0,02	2,03 ^a ±0,00
<i>Concord (UT)</i>									
Casca	13,72 ^b ±0,01	1,02 ^a ±0,01	nd	2,28 ^b ±0,00	0,81 ^b ±0,06	6,67 ^c ±0,16	4,20 ^d ±0,00	1,67 ^a ±0,00	2,11 ^a ±0,00
Polpa	0,91 ^a ±0,00	nd	0,44±0,00	Nd	nd	3,63 ^c ±0,02	2,72 ^a ±0,00	1,75 ^a ±0,00	nd
Semente	13,54 ^d ±0,22	2,02 ^b ±0,01	0,76 ^c ±0,00	2,97 ^b ±0,00	nd	2,64 ^d ±0,00	2,72 ^a ±0,01	1,65 ^a ±0,00	2,00 ^a ±0,00
<i>Isabel (UT)</i>									
Casca	10,25 ^a ±0,03	nd	1,07 ^b ±0,00	4,72 ^d ±0,09	0,60 ^a ±0,01	4,83 ^b ±0,01	3,06 ^c ±0,00	1,72 ^b ±0,01	2,25 ^a ±0,00
Polpa	1,14 ^b ±0,00	nd	nd	0,93 ^a ±0,00	nd	3,05 ^b ±0,01	2,79 ^b ±0,01	1,75 ^a ±0,03	nd
Semente	4,79 ^b ±0,03	2,01 ^b ±0,02	0,68 ^b ±0,01	3,00 ^c ±0,01	nd	2,53 ^b ±0,00	2,70 ^a ±0,00	1,66 ^a ±0,01	2,00 ^a ±0,02
<i>Grano d'Oro (UT)</i>									
Casca	14,10 ^c ±0,00	1,24 ^b ±0,00	0,21 ^a ±0,00	2,77 ^c ±0,00	2,82 ^c ±0,02	9,30 ^d ±0,19	2,95 ^b ±0,00	nd	3,35 ^b ±0,00
Polpa	1,45 ^c ±0,01	0,40±0,01	nd	nd	nd	4,43 ^d ±0,01	2,84 ^c ±0,00	1,77 ^a ±0,00	1,11±0,00
Semente	5,58 ^c ±0,06	2,00 ^b ±0,00	0,74 ^c ±0,00	2,99 ^c ±0,01	nd	2,59 ^c ±0,00	2,72 ^a ±0,05	1,64 ^a ±0,00	2,01 ^a ±0,00

Os resultados são expressos como média ± desvio padrão (n = 3). Letras diferentes na mesma coluna representam diferenças significativas de acordo com o teste de Tukey (p≤0,05) entre as matrizes de diferentes variedades. nd = não detectado. UB: uva branca. UT: uva tinta.

Um total de cinco ácidos hidroxibenzoicos foram determinados nos extratos das variedades analisadas. A presença dos ácidos gálico, protocateico, siríngico e vanílico foi característica para os extratos de semente, com maiores concentrações na variedade Concord. As concentrações de ácido gálico foram majoritárias nesta classe fenólica. Este valor está de acordo com os valores encontrados por Pantelic e colaboradores (2016). Em trabalho publicado por Liu e colaboradores (2013), o ácido gálico é o componente mais ativo na redução da toxicidade das células, além disso, o ácido gálico efetivamente inibiu a formação de fibrilas pelo péptido amilóide-beta, o agente causal da doença de Alzheimer. O ácido elágico foi quantificado somente em cascas de uvas tintas. Nos extratos de polpa, apenas o ácido gálico foi detectado em todas as amostras.

Entre os derivados do ácido hidrocínâmico em sementes destacou-se o ácido cafeico com as maiores concentrações, este comportamento já foi observado em outros trabalhos com outras variedades, Pantelic e colaboradores (2016), obtiveram o mesmo perfil analisando 13 variedades de sementes de uvas viníferas. Nos extratos de casca avaliados, o ácido caftárico apresentou as maiores concentrações entre os derivados do ácido hidrocínâmico. Samoticha e colaboradores (2017) avaliaram trinta diferentes variedades de uvas *Vitis vinifera* L. e híbridos, sendo que o ácido caftárico foi detectado em todas as cultivares avaliadas e a sua concentração foi a mais elevada entre as substâncias desta mesma classe. A classe dos ácidos hidroxicinâmicos foi a classe fenólica que apresentou maior concentração nos extratos de polpa.

As concentrações de flavanóis (Tabela 4) nas sementes foram superiores quando comparada com a casca e polpa, isto coincide com os resultados descritos por outros autores em variedades *V. vinifera* L. (RODRÍGUEZ MONTEALEGRE *et al.*, 2006; DI LECCE *et al.*, 2014). Entre as variedades tintas a (-) -epicatequina destacou-se como substância majoritária entre as variedades. Em um trabalho a inclusão de sementes de uva de *V. labrusca* L. durante a produção de suco aumentou o conteúdo bioativo, sendo associada a principalmente a catequina, epicatequina, epicatequina-galato e proantocianidinas (TOALDO *et al.*, 2013). Dentre os flavanóis quantificados na casca das diferentes cultivares a epicatequina apresentou a maior concentração nas cascas. As proantocianidinas foram quantificadas em todos os extratos de semente analisados, obtendo uma concentração maior na semente em relação a casca e polpa de cada cultivar. Diversos ensaios clínicos, estudos *in vitro* e em animais com semente de uva, demonstram

Tabela 4. Fenólicos individuais (mg/g) da casca, polpa e semente das variedades de uva Goethe, Concord, Isabel Precoce e Grano d'Oro

SUBSTÂNCIAS INDIVIDUAIS	<i>Flavanóis</i>				<i>Flavonóis</i>			<i>Others</i>	
	(+)-Catequina	(-)- Epicatequina	B1	B2	Miricetina	Quercetina	Campferol	Tirosol	<i>trans</i> - resveratrol
<i>Goethe (UV)</i>									
Casca	1,12 ^a ±0,00	9,03 ^a ±0,01	nd	2,02 ^a ±0,00	0,34 ^a ±0,00	1,86 ^a ±0,00	0,73 ^b ±0,00	nd	0,48 ^a ±0,00
Polpa	1,40 ^a ±0,01	8,16 ^a ±0,02	nd	nd	nd	nd	nd	0,11 ^a ±0,03	0,42±0,00
Semente	19,57 ^c ±0,28	18,71 ^a ±0,82	3,85 ^c ±0,33	3,84 ^b ±0,11	0,91 ^a ±0,00	0,90 ^a ±0,01	0,67 ^a ±0,01	0,21 ^a ±0,01	0,41 ^a ±0,03
<i>Concord (UT)</i>									
Casca	2,59 ^c ±0,02	28,55 ^b ±0,20	1,85 ^a ±0,01	2,40 ^b ±0,00	1,59 ^c ±0,05	nd	0,95 ^c ±0,03	0,33 ^c ±0,19	0,71 ^c ±0,00
Polpa	5,75 ^c ±0,07	9,40 ^c ±0,00	nd	nd	nd	nd	nd	0,13 ^a ±0,00	nd
Semente	17,91 ^b ±0,41	35,64 ^b ±1,18	3,67 ^c ±0,33	12,02 ^c ±5,61	0,90 ^a ±0,00	0,89 ^a ±0,00	0,66 ^a ±0,00	0,73 ^b ±0,00	0,43 ^a ±0,00
<i>Isabel (UT)</i>									
Casca	2,58 ^c ±0,05	33,67 ^c ±1,40	1,78 ^a ±0,11	2,57 ^c ±0,01	3,64 ^d ±0,29	3,66 ^b ±0,05	0,22 ^a ±0,01	0,78 ^{ef} ±0,03	0,64 ^b ±0,00
Polpa	3,85 ^b ±0,03	8,61 ^b ±0,01	nd	nd	nd	nd	nd	0,16 ^b ±0,00	nd
Semente	9,84 ^a ±0,73	36,21 ^b ±0,71	2,69 ^b ±0,09	3,78 ^b ±0,32	0,94 ^a ±0,05	0,89 ^a ±0,00	0,69 ^a ±0,00	0,72 ^b ±0,01	0,45 ^b ±0,00
<i>Grano d'Oro (UT)</i>									
Casca	1,85 ^b ±0,00	27,71 ^b ±0,56	nd	2,03 ^a ±0,00	0,40 ^b ±0,02	1,88 ^a ±0,00	0,69 ^b ±0,05	0,22 ^{bc} ±0,00	0,70 ^c ±0,02
Polpa	22,75 ^d ±0,1	13,18 ^d ±0,31	nd	nd	nd	nd	nd	0,14 ^b ±0,00	nd
Semente	23,94 ^d ±4,06	34,12 ^b ±0,88	1,93 ^a ±0,15	2,55 ^a ±0,08	0,90 ^a ±0,02	0,89±0,00	0,68 ^a ±0,02	0,18 ^a ±0,03	0,47 ^c ±0,00

Os resultados são expressos como média ± desvio padrão (n = 3). Letras diferentes na mesma coluna representam diferenças significativas de acordo com o teste de Tukey (p<0,05) entre as matrizes de diferentes variedades. nd = não detectado. UB: uva branca. UT: uva tinta.

que proantocianidinas têm um efeito positivo na modulação de diferentes fatores associados a doenças cardiovasculares, como hipertensão e dislipidemia (BELCARO *et al.*, 2013; RAZAVI *et al.*, 2013; NUNES *et al.*, 2016). A proantocianidina B1 não foi detectada nas cascas das variedades Goethe e Grano d'Oro. As proantocianidinas não foram detectadas nos extratos de polpa, Rebello e colaboradores (2013) não detectaram as proantocianidinas B1 e B4 em polpas de uvas, apenas a proantocianidina B2 e em menores concentrações que a casca e semente.

Uma das substâncias menos abundante presente na maioria dos extratos foi o *trans*-resveratrol. Nos extratos de sementes, o *trans*-resveratrol foi quantificado em todas as variedades. Fahardi e colaboradores (2016) não detectaram o *trans*-resveratrol em nenhum extrato das seis variedades de uvas (*V. vinifera* L.) analisadas. Estudos relatam que variedades *V. vinifera* apresentam baixos níveis de metabólitos de estresse (resveratrol) em comparação com outras subespécies como *Vitis rupestris* (BONOMELLI *et al.*, 2004), *Vitis rotundifolia* (ECTOR *et al.*, 1996) e *Vitis labrusca* (SANTOS *et al.*, 2011). Panteli e colaboradores (2016) não detectaram resveratrol na casca de uvas 'Riesling', 'Cabernet Franc', 'Sangiovese', 'Shiraz', 'Pinot Gris' e 'Chardonnay'. Em extratos de polpa, o *trans*-resveratrol não foi detectado apenas de uvas da variedade Goethe.

Em uvas da espécie *V. labrusca*, as antocianinas predominantemente encontradas são suas formas 3-5-diglicosídeo (NIXDORF; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2010). Em uvas *V. vinifera* L. e seus vinhos, as antocianinas 3-*o*-glicosídeos são majoritárias (JACKSON, 2008). Estudos mostram que antocianinas 3,5-diglucosídeos podem mostrar uma grande estabilidade em reações relacionadas com a estabilização da cor em vinhos (MONAGAS; BARTOLOMÉ, 2009). Cianidina e Malvidina 3-5-diglicosídeo foram as antocianinas majoritárias em todas as amostras analisadas (Tabela 5). Cianidina, delfinidina e malvidina 3-*o*-glicosídeo não foram detectadas na casca da uva Isabel Precoce. Na casca da uva Grano d'Oro não foi detectada a delfinidina-3-*o*-glicosídeo.

Tabela 5. Antocianinas individuais (mg/g) presentes na casca das variedades de uva Goethe, Concord, Isabel Precoce e Grano d'Oro

	Antocianinas					
	Cian-3,5	Delf-3,0	Malv-3,5	Cian-3,0	Peon-3,0	Malv-3,0
<i>Concord (UT)</i>	34,93 ^{c±} 0,16	14,92 ^{a±} 0,13	35,99 ^{b±} 0,22	12,96 ^{b±} 0,07	9,66 ^{b±} 0,06	15,36 ^{c±} 0,15
<i>Isabel (UT)</i>	1,80 ^{a±} 0,01	nd	6,98 ^{a±} 0,04	nd	nd	0,75 ^{a±} 0,02
<i>Grano d'Oro (UT)</i>	2,42 ^{b±} 0,02	nd	57,67 ^{c±} 1,25	0,02 ^{a±} 0,00	6,15 ^{a±} 0,13	2,78 ^{b±} 0,03

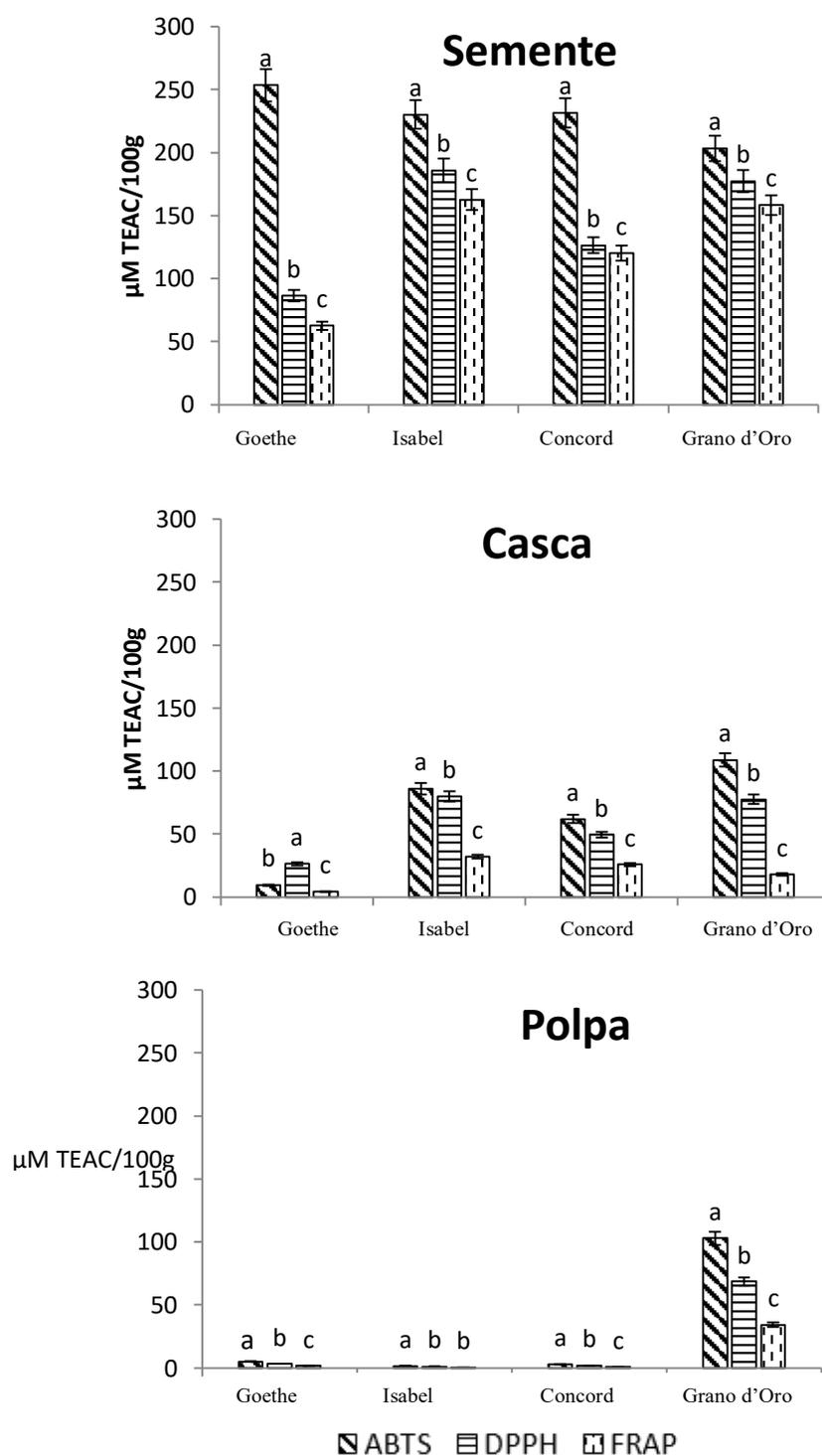
Os resultados são expressos como média \pm desvio padrão (n = 3). Letras diferentes na mesma coluna representam diferenças significativas de acordo com o teste de Tukey ($p \leq 0,05$) entre amostras. nd = não detectado. UB: uva branca. UT: uva tinta. Cian-3,5: cianidina-3,5glicosídeo. Delf-3,0: delfinidina-3,0glicosídeo. Malv-3,5: malvidina-3,5glicosídeo. Cian-3,0: cianidina-3,0glicosídeo. Peon-3,0glicosídeo. Malv-3,0glicosídeo.

3.2 POTENCIAL ANTIOXIDANTE

Para avaliar a capacidade antioxidante dos extratos de casca, polpa e semente das cultivares analisadas, três ensaios *in vitro* com base na capacidade de sequestro de radicais livres (ABTS e DPPH) e o poder de redução do íon férrico (FRAP), foram utilizados. Os resultados são apresentados na Figura 1. Observou-se diferença significativa ($p < 0,05$) entre os resultados obtidos pelos diferentes métodos, o radical ABTS obteve os maiores valores, com exceção da variedade Goethe que teve resultado maior para o método DPPH na casca. Estudos em uvas brancas e tintas (XU *et al.*, 2010), vinhos tintos (BURIN *et al.*, 2011) e sucos de uva com variedades *V. labrusca* (TOALDO *et al.*, 2015a) também indicaram valores mais elevados para capacidade antioxidante usando o método ABTS. Os resultados dos três diferentes métodos seguiram a mesma tendência, com a maior capacidade antioxidante observada para as sementes.

A variedade Goethe apresentou os maiores valores para capacidade antioxidante nas sementes, Grano d'Oro na polpa e casca. Segundo Lago-Vanzela e colaboradores (2011), a uva tinta apresenta uma maior capacidade antioxidante na casca, provavelmente relacionada com a sua elevada concentração de polifenóis.

Figura 10. Capacidade antioxidante determinado pelos métodos DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila), ABTS (ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin) 6-ácido sulfônico) e FRAP (Poder antioxidante de redução do íon férrico) ($\mu\text{M}/\text{TEAC } 100\text{g}$) para casca, semente e polpa das variedades de uva Goethe, Concord, Isabel Precoce e Grano d'Oro.



Fonte: Próprio autor. Os resultados são expressos como média \pm desvio padrão ($n = 3$). Letras diferentes representam diferenças significativas de acordo com o teste de Tukey ($p \leq 0,05$) entre amostras da mesma variedade.

É conhecido que a capacidade antioxidante da uva e de produtos derivados é influenciada pela concentração de polifenóis totais, como também pelas características das cultivares e sua composição fenólica (TAGLIAZUCCHI *et al.*, 2010). Uma correlação positiva e significativa entre a concentração de polifenóis totais e o potencial antioxidante (método ABTS) das amostras foi observado na semente ($r=0,99$) casca ($r=0,91$) e polpa ($r=0,88$).

Obteve-se um maior potencial antioxidante nos extratos de semente, se comparados com a casca e polpa, o qual pode ser justificado pela concentração de fenólicos, que foi maior nas sementes, ou ainda pelo fato de que as sementes de uva são ricas em flavanóis, substâncias que apresentam um elevado potencial antioxidante (GONZÁLEZ-PARAMÁS *et al.*, 2004). Observou-se alta correlação positiva e significativa da epicatequina, catequina e proantocianidina B1 com a capacidade antioxidante das sementes determinada pelos três métodos analisados, coeficiente de correlação de Pearson ($r>0,8$). Doshi *et al.*, (2015) relatou uma maior capacidade antioxidante em sementes de uva do que em outras constituintes do fruto, relacionando este potencial com a maior concentração de flavan-3-óis. Além disso, todas as substâncias da classe dos derivados hidrocínâmicos apresentaram correlação positiva e significativa para a capacidade antioxidante, quando a análise de correlação foi realizada para cascas, polpa e semente.

3.5 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR POR ICP-MS

A composição elementar da casca, polpa e semente das diferentes cultivares está apresentada na Tabela 6. Os minerais participam de importantes funções biológicas e são distribuídos em plantas como macro e microelementos, sendo classificados em essenciais e não essenciais.

Tabela 5. Composição elementar da casca, polpa e semente das variedades de uvas Goethe, Concord, Isabel Precoce e Grano d'Oro.

		<i>Goethe</i>			<i>Concord</i>			<i>Isabel Precoce</i>			<i>Grano d'Oro</i>		
		Casca	Polpa	Semente	Casca	Polpa	Semente	Casca	Polpa	Semente	Casca	Polpa	Semente
Macroelementos mg/g	K	27,2 ^{cd} ±	49,1 ^f ±	3,7 ^a ±	28,9 ^{cd} ±	61,6 ^g ±	2,4 ^a ±	24,4 ^{bc} ±	52,2 ^f ±	3,2 ^a ±	31,1 ^d ±	62,6 ^g ±	3,0 ^a ±
		0,6	1,8	0,1	1,6	5,3	0,2	0,5	3,7	0,0	0,4	3,8	0,2
	Sr	1,8 ^{de} ±	1,1 ^b ±	1,3 ^{bc} ±	1,3 ^{bc} ±	1,7 ^d ±	1,8 ^{de} ±	1,3 ^{bc} ±	2,2 ^{fg} ±	2,1 ^{ef} ±	1,2 ^{cd} ±	2,5 ^g ±	1,3 ^{bc} ±
		0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,3	0,0	0,1	0,0	0,1
	Ca	1,5 ^d ±	1,1 ^{bc} ±	2,9 ^f ±	0,8 ^{ab} ±	1,0 ^{bc} ±	2,6 ^{ef} ±	0,8 ^{ab} ±	1,5 ^d ±	2,8 ^f ±	1,0 ^{bc} ±	2,6 ^{ef} ±	2,9 ^f ±
		0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0
	Mg	0,9 ^{cde} ±	0,4 ^a ±	1,0 ^{def} ±	0,5 ^{ab} ±	0,7 ^{bcd} ±	1,2 ^{efg} ±	0,5 ^{ab} ±	0,8 ^{bcd} ±	1,4 ^{gh} ±	0,7 ^{abc} ±	1,2 ^{ef} ±	1,3 ^{fg} ±
	0,0	0,0	0,16	0,1	0,3	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	
	Cu	16,3 ^b ±	7,8 ^a ±	7,7 ^a ±	23,6 ^c ±	51,8 ^h ±	9,3 ^a ±	47,4 ^{gh} ±	37,0 ^e ±	12,3 ^{ab} ±	31,8 ^{de} ±	37,6 ^{ef} ±	12,0 ^{ab} ±
		0,9	0,5	0,8	5,0	2,9	0,00	0,3	3,0	0,0	2,7	1,2	0,5
	Fe	37,0 ^{bc} ±	52,7 ^{cd} ±	43,1 ^{bc} ±	34,8 ^{bc} ±	<LD	23,1 ^a ±	45,8 ^{bc} ±	73,6 ^d ±	30,6 ^{bc} ±	30,9 ^{bc} ±	<LD	52,8 ^{cd} ±
		5,2	8,1	9,6	7,8		5,5	18,4	17,4	1,2	6,0		17,7
Microelementos µg/g	Mn	15,5 ^{abcde} ±	10,2 ^{ab} ±	20,6 ^e ±	18,5 ^{cde} ±	16,3 ^{bcd} ±	32,0 ^f ±	30,8 ^f ±	39,6 ^g ±	69,0 ^h ±	11,9 ^{ab} ±	13,9 ^{abc} ±	27,5 ^f ±
		1,6	0,6	0,1	0,8	2,1	2,5	0,8	1,7	1,1	0,5	2,4	6,8
	Zn	21,6 ^c ±	16,1 ^{abc} ±	15,2 ^{abc} ±	7,0 ^a ±	10,9 ^{abc} ±	18,0 ^{bc} ±	13,7 ^{abc} ±	19,7 ^{cd} ±	13,3 ^{abc} ±	9,8 ^{abc} ±	30,4 ^d ±	11,8 ^{abc} ±
		15,1	1,5	0,2	0,2	1,7	11,2	3,6	4,4	0,8	0,6	8,0	0,1
	Al	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Na	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Ni	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	

Os resultados são expressos como média ± desvio padrão (n = 3). Letras diferentes na mesma linha representam diferenças significativas de acordo com o teste de Tukey. nd= não detectado. LD Al = 0,349 mg/g, LD Na = 0,085 mg/g, LD Ni = 1,45 µg/g, LD Pb = 1,36 µg/g.

O elemento em maior concentração nas amostras foi o K, na semente da uva Concord, na polpa e casca da uva Grano d'Oro. Espera-se que este elemento seja majoritário, considerando que é essencial para o crescimento e o desenvolvimento da planta. Resultado similar foi observado por Acuña-Avila e colaboradores(2016), que analisaram a composição elementar de uvas Cabernet Sauvignon inteiras, cultivadas no México. O

potássio é essencial a vida devido a suas funções fisiológicas como: transmissão de impulsos nervosos, contração muscular, equilíbrio da pressão arterial. (GHARIBZAHEDI; JAFARI, 2017). O Cálcio e Magnésio apresentaram maiores concentrações na semente da uva se comparado com a polpa e casca. Na análise de 22 extratos foliares de videiras o Ca e Mg obtiveram resultados semelhantes, sendo os elementos majoritários das amostras. A ingestão destes macronutrientes torna-se importante devido ao papel essencial desempenhado na mineralização dos ossos, coagulação sanguínea, neurotransmissão, entre outros (SRINNIVASAN; KIRK PARKIN; OWEN FENNEMA, 2010). Assim, a semente da uva mostra-se uma fonte interessante de macronutrientes.

De modo geral, entre os micronutrientes determinados na polpa, casca e semente o Fe obteve a maior concentração, seguido do Zn, Mn e Cu. Em um estudo com semente de uva (*Vitis vinifera* L.) o Fe foi o microelemento presente em maior concentração em sementes e na polpa (SPANGHERO; SALEM; ROBINSON, 2009). Para o organismo humano, os microelementos são necessários apenas em pequenas quantidades, sendo que deficiências destes elementos têm efeitos importantes a saúde humana. A deficiência de Zn pode causar úlceras na pele e baixa imunidade, deficiência de Mn interfere na absorção de Ca macroelemento essencial a vida humana, a deficiência de Cu causa anemia, e a ausência ou deficiência de Fe leva ao aumento de neoplasias e doenças cardíacas (CAMPBELL, 2014).

Em relação à presença de metais as amostras apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$), em relação a concentração de Sr. O Cu foi o metal predominante na casca, polpa e semente.

A quantificação elementar tem um papel importante para obter informações sobre características químicas dos alimentos, especialmente referentes à sua composição elementar. A composição da casca polpa e sementes mostrou uma diferença relevante em todos os elementos detectados. Considerando que os elementos analisados são essenciais para o funcionamento do organismo, conhecer a composição elementar dos constituintes de uva oferece alternativas à dieta humana e valorização de produtos de uva.

4 CONCLUSÃO

Este estudo caracterizou os principais constituintes fenólicos da casca, polpa e semente e seu potencial bioativo. As sementes da uva foram principalmente caracterizadas quanto a flavanóis, enquanto as cascas foram caracterizadas por derivados dos ácidos hidroxicinâmicos e hidroxibenzóico. A semente apresentou uma maior concentração fenólica do que a casca e polpa. As variedades Concord e Grano d'Oro apresentaram as maiores concentrações de fenólicos totais. O estabelecimento de perfis fenólicos das variedades estudadas resultou em novas descobertas com destaque para a variedade Goethe, sendo totalmente inédita a caracterização da composição fenólica e elementar dessa uva. As sementes de uva apresentaram uma alta capacidade antioxidante, sendo correlacionado significativamente ($p < 0,05$) com fenólicos, destacando principalmente a catequina.

5 REFERÊNCIAS

- ACUÑA-AVILA, P. *et al.* Relationship between the elemental composition of grapeyards and bioactive compounds in the Cabernet Sauvignon grapes *Vitis vinifera* harvested in Mexico. **Food Chemistry**, v. 203, p. 79–85, 2016.
- ARNOUS, A.; MAKRIS, D. P.; KEFALAS, P. Correlation of Pigment and Flavanol Content with Antioxidant Properties in Selected Aged Regional Wines from Greece. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 15, n. 6, p. 655–665, 2002.
- BELCARO, G. *et al.* Grape seed procyanidins in pre- and mild hypertension: a registry study. **Evidence-based complementary and alternative medicine**, v. 2013, p. 313142, 2013.
- BONOMELLI, A. *et al.* Response of grapevine defenses to UV-C exposure. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 55, n. 0002–9254, p. 51–59, 2004.
- BURIN, V. M. *et al.* Cabernet Sauvignon wines from two different clones, characterization and evolution during bottle ageing. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. 1931–1938, 2011.
- BURIN, V. M. *et al.* 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.
- CAMPBELL, I. Macronutrients, minerals, vitamins and energy. **Anaesthesia & Intensive Care Medicine**, v. 15, n. 7, p. 344–349, 2014.
- DE HARO, J. C. *et al.* Modelling the epoxidation reaction of grape seed oil by peracetic acid. **Journal of Cleaner Production**, 2016.
- DI LECCE, G. *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.
- DOSHI, P. *et al.* Phenolic compounds, antioxidant activity and insulinotropic effect of extracts prepared from grape (*Vitis vinifera* L) byproducts. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 181–190, 2015.
- DU, B. *et al.* Phenolic content and antioxidant activity of wine grapes and table grapes. **Journal of Medicinal Plants Research**, v. 6, n. 17, p. 3381–3387, 2012.
- DUBA, K. S. *et al.* Extraction of polyphenols from grape skins and defatted grape seeds using subcritical water: Experiments and modeling. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 29–38, 2015.
- ECTOR, B. J. *et al.* Resveratrol Concentration in Muscadine Berries, Juice, Pomace, Purees, Seeds, and Wines. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 47, n. 1, p. 57–62, 1996.

ESCOBAL, A. *et al.* 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.

FARHADI, K. *et al.* Determination of phenolic compounds content and antioxidant activity in skin, pulp, seed, cane and leaf of five native grape cultivars in West Azerbaijan province, Iran. **Food Chemistry**, v. 199, p. 847–855, 2016.

FERREIRA-LIMA, N. E.; BURIN, V. M.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Characterization of Goethe white wines: influence of different storage conditions on the wine evolution during bottle aging. **European Food Research and Technology**, v. 237, n. 4, p. 509–520, 2013.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, F. **FAOSTAT Crops**. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data>. Acesso em: 28 nov. 2018.

GHARIBZAHEDI, S. M. T.; JAFARI, S. M. The importance of minerals in human nutrition: Bioavailability, food fortification, processing effects and nanoencapsulation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 62, p. 119–132, 2017.

GONZÁLEZ-PARAMÁS, A. M. *et al.* Flavanol Content and Antioxidant Activity in Winery Byproducts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 2, p. 234–2004.

HAAS, I. C. DA S. *et al.* Extraction optimization for polyphenolic profiling and bioactive enrichment of extractives of non-pomace residue from grape processing. **Industrial Crops and Products**, v. 112, p. 593–601, 2018.

LAGO-VANZELA, E. S. *et al.* Phenolic composition of the edible parts (flesh and skin) of Bordô grape (*Vitis labrusca*) using HPLC-DAD-ESI-MS/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 24, p. 13136–13146, 2011.

LIU, Y. *et al.* Gallic acid is the major component of grape seed extract that inhibits amyloid fibril formation. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 23, n. 23, p. 6336–6340, 2013.

MONAGAS, M.; BARTOLOMÉ, B. Anthocyanins and Anthocyanin-Derived Compounds. In: **Wine Chemistry and Biochemistry**. New York, NY: Springer New York, 2009. p. 439–462.

NIXDORF, S. L.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Brazilian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel: Phenolic composition and antioxidant capacity. **Analytica Chimica Acta**, v. 659, n. 1, p. 208–215, 2010.

NUNES, M. A. *et al.* Cardioprotective properties of grape seed proanthocyanidins: An update. **Trends in Food Science & Technology**, v. 57, p. 31–39, 2016.

OIV, I. O. OF V. AND W. **Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis**. In: 2018. ed. Bulgaria: . v. 1p. 1–520.

PANTELIC, M. M. *et al.* Identification and quantification of phenolic compounds in berry skin, pulp, and seeds in 13 grapevine varieties grown in Serbia. **Food Chemistry**, v. 211, p. 243–252, 2016.

PROGOETHE. **Progoethe - Histórico**. Disponível em: <http://www.progoethe.com.br/historico.php?id=1>. Acesso em: 21 ago. 2019.

RAZAVI, S.-M. *et al.* Red Grape Seed Extract Improves Lipid Profiles and Decreases Oxidized Low-Density Lipoprotein in Patients with Mild Hyperlipidemia. **Journal of Medicinal Food**, v. 16, n. 3, p. 255–258, 2013.

RE, R. *et al.* Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9–10, p. 1231–1237, 1999.

REBELLO, L. P. G. *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, n. 1, p. 354–366, 2013.

REVILLA, I. *et al.* 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, n. 1–2, p. 83–90, 1999.

ROCKENBACH, I. I. *et al.* Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (*Vitis vinifera* L. and *Vitis labrusca* L.) widely produced in Brazil. **Food Chemistry**, v. 127, n. 174, p. 179, 2011.

RODRÍGUEZ MONTEALEGRE, R. *et al.* Phenolic compounds in skins and seeds of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, n. 6–7, p. 687–693, 2006.

SAMOTICHA, J.; WOJDYŁO, A.; GOLIS, T. Phenolic composition, physicochemical properties and antioxidant activity of interspecific hybrids of grapes growing in Poland. **Food Chemistry**, v. 215, p. 263–273, 2017.

SANTOS, L. P. *et al.* Phenolic compounds and fatty acids in different parts of *Vitis labrusca* and *V. vinifera* grapes. **Food Research International journal**, v. 44, n. 1414, p. 1418, 2011.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of Total Phenolics With Phosphomolybdic. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.

SPANGHERO, M.; SALEM, A. Z. M.; ROBINSON, P. H. Chemical composition, including secondary metabolites, and rumen fermentability of seeds and pulp of Californian (USA) and Italian grape pomaces. **Animal Feed Science and Technology**, v. 152, n. 3, p. 243–255, 2009.

SRINNIVASAN, D.; KIRK L. PARKIN; OWEN R. FENNEMA. **Fennema's Food**

Chemistry. 4. ed. Porto Alegre. 2010.

TOALDO, I. M. *et al.* Effect of grape seeds on the polyphenol bioactive content and elemental composition by ICP-MS of grape juices from *Vitis labrusca* L. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 1–8, 2013.

TOALDO, I. M. *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.

XU, C. *et al.* Phenolic compounds and antioxidant properties of different grape cultivars grown in China. **Food Chemistry**, v. 119, n. 4, p. 1557–1565, 2010.

CAPÍTULO 3

BIOACESSIBILIDADE DOS PRINCIPAIS FENÓLICOS E MICRONUTRIENTES DE UVAS TINTAS E BRANCAS UTILIZANDO A DIGESTÃO *IN VITRO*

Trilícia Margarida Gomes^a, Isabela Maia Toaldo^a, Isabel Cristina da Silva Haas^a, Vívian Maria Burin^a, Vinicius Caliar^b, Aderval S. Luna^c, Jefferson Santos de Gois^c and Marilde T. Bordignon-Luiz^{a*}

^aDepartamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

^bEmpresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, Videira, Santa Catarina, Brasil

^cPrograma de Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, São Francisco Xavier 524, Maracanã, 20550-013, Rio de Janeiro, Brasil.

Nota: O texto e dados discutidos neste capítulo foram reproduzidos ou adaptados da publicação de autoria de Trilícia Margarida Gomes, Isabela Maia Toaldo, Isabel Cristina da Silva Haas, Vívian Maria Burin, Vinicius Caliar, Aderval S. Luna, Jefferson Santos de Gois^c e Marilde T. Bordignon-Luiz disponível em *Journal of Functional Foods*, v.52, p.699-708.2019. Reproduzido com permissão da Elsevier.

1 INTRODUÇÃO

Uvas são frutas de alto consumo, processadas ou em sua forma natural, possuem uma diversidade de substâncias fitoquímicas que atuam na fisiologia humana, resultando em funções benéficas como, antioxidante (THIRUCHENDURAN *et al.*, 2011), anticarcinogênico (PARK *et al.*, 2011), cardioprotetor (FERINGA *et al.*, 2011), anti-inflamatório (KAR *et al.*, 2009) e neuroprotetor (BLANCHET *et al.*, 2008).

A concentração de nutrientes presentes na dieta humana difere da concentração consumida pelo indivíduo que é utilizada no organismo (KHOUZAM; POHL; LOBINSKI, 2011). A estrutura e composição da matriz alimentar na qual os polifenóis estão presentes são fatores que influenciam a liberação e a estabilidade dessas substâncias durante a digestão e, portanto, sua atividade biológica (CILLA *et al.*, 2018). A proporção de fitoquímicos e minerais liberados da matriz alimentar e solubilizados nos fluidos digestivos (bioacessibilidade) é um estudo fundamental, uma vez que apenas as substâncias bioacessíveis são possivelmente absorvidas, tornando-as biodisponíveis. Embora seja difícil mimetizar as condições fisiológicas que ocorrem *in vivo*, devido ao maior custo e maior tempo necessário para estes estudos, ensaios *in vitro* baseados em modelos de digestão são ideais, devido à sua simplicidade, facilidade de aplicação e baixo custo (LUCAS-GONZÁLEZ *et al.*, 2018).

De forma geral, assim como outros alimentos de origem vegetal, a uva é formada por uma matriz complexa e a sua diversidade de constituintes é capaz de interferir nos processos de digestão e absorção de nutrientes e outras substâncias. Esses efeitos são particularmente difíceis de serem mensurados, principalmente em se considerando as complexas interações que podem ocorrer no sistema biológico *in vivo*. Para um mesmo alimento, entender os efeitos absorptivos a que são submetidos os constituintes específicos do alimento, como suas partes ou componentes, como a casca, polpa e semente de frutas ou seus subprodutos, pode representar o primeiro passo para melhorar o conhecimento sobre o potencial bioativo de matrizes vegetais. Esta abordagem torna-se interessante, considerando a quantidade de subprodutos da uva que são produzidos em todo o mundo, e a valorização dos constituintes da uva específicos como fontes de nutrientes e substâncias bioativas para a nutrição humana. Portanto, o objetivo deste trabalho foi mimetizar a digestão gastrointestinal da uva inteira e das suas diferentes constituintes

(casca, polpa e semente), das variedades Niágara Branca e Bordô, buscando conhecer a bioacessibilidade dos fitoquímicos e minerais, como uma tentativa de relacionar a composição com o seu potencial bioativo. Dada a importância do consumo de frutas *in natura* como benefício à saúde, este estudo apresenta a primeira investigação do efeito da digestão *in vitro* sobre a concentração de fitoquímicos e minerais na casca, polpa e semente da uva e sua influência sobre a bioacessibilidade.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 REAGENTES QUÍMICOS

Padrões analíticos de polifenóis (ácidos gálico, protocatecólico, vanílico, syringic, elágico, trans-cafárico, cafeico, p-cumárico e ferúlico, (+) - catequina, (-) - epicatequina, malvidina-3-O-glicosídeo, delphinidina 3-O-glucosídeo, cianidina-3-O-glicosídeo, peonidina-3-O-glicosídeo, malvidina-3,5-diglucosídeo, cianidina-3,5-diglucosídeo, proantocianidinas B1 e B2, miricetina, quercetina, kaempferol, tirosol e *trans*-resveratrol), ácidos orgânicos (tartárico, málico e cítrico), DPPH • (1,1-difenil-2-picrilhidrazila), ABTS • + ácido [2,2-azino-bis (3-etilbenzotiazolino-6-sulfônico)], Os reagentes Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico) e Folin-Ciocalteu, enzimas α -amilase, pepsina, pancreatina e os sais biliares foram obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, EUA). Todos os solventes cromatográficos eram de grau HPLC e foram comprados da Merck (Darmstadt, Alemanha). A água ultrapura foi obtida a partir de um sistema de água Milli-Q Plus (Millipore, Bedford, MA, EUA). A solução multielementar padrão ICP III foi adquirida da Perkin Elmer (Norwalk, EUA). Ácido clorídrico, ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio foram adquiridos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

2.2 AMOSTRAS

Uvas Niágara Branca e Bordô (*Vitis labrusca* L.), safra de 2015, foram colhidas na Estação Experimental da Empresa de Pesquisa Agrícola do Estado de Santa Catarina (EPAGRI), Videira, Santa Catarina, Brasil (27° 02' 15" S 51° 08' 07" W). Todas as uvas foram colhidas no estágio de maturação comercial e as análises físico-químicas (peso da baga, pH, sólidos solúveis totais, acidez total, índice de maturação e ácidos orgânicos) foram realizadas de acordo com a OIV (International Organisation of Vine and Wine, 2018) (Tabela 1). As uvas foram lavadas em água corrente realizadas as análises físico-químicas.

Para a caracterização as amostras foram separadas em constituintes, casca, polpa e semente, desidratadas em estufa com circulação de ar (TE -394/2, Tecnal). A

desidratação foi realizada em temperatura de 35 °C até alcançar o peso constante, após a desidratação as amostras foram trituradas e tamisadas em peneiras de 20 mesh, separadamente, as sementes foram desengorduradas com éter etílico, em seguida todas as amostras foram armazenadas (-12 °C) para realização das demais análises.

Para a quantificação dos fenólicos, os extratos foram preparados de acordo com Poudel *et al.* (2008) com modificações. As amostras (cascas, polpas e sementes desengorduradas) (1g) foram transferidas, separadamente, para tubos Falcon, adicionadas de 5 mL de solução hidroalcoólica de metanol (80% v/v) e extraídas vortex mixer (KMC-1300V[®]) durante 5 minutos (25 °C), seguida de centrifugação a 4000 rpm (Kindly KC8[®]) por 10 minutos. O sobrenadante foi separado e a amostra submetida a uma segunda extração, os sobrenadantes foram combinados e concentrados em rotaevaporador (FISATOM[®]) a temperatura de 30 °C e solubilizados em metanol-água 50:50 (v/v), para realizar as análises espectrofotométricas e cromatográficas. Todos os extratos foram preparados em duplicata.

2.3 DIGESTÃO GASTROINTESTINAL *IN VITRO*

A digestão gastrointestinal foi realizada de acordo com Minekus *et al.* (2014), as amostras *in natura* da uva inteira, casca, polpa e semente foram separadas com auxílio de uma navalha. Na fase oral, as amostras foram inicialmente misturadas com água destilada, líquido salivar (pH 7,0) e enzima α -amilase (75 U/ml) e agitadas em vórtex por 2 minutos a 37 °C. A mistura foi então submetida à fase gástrica para a subsequente digestão. Fluido gástrico (pH 3,0), pepsina (2000 U/ml) e CaCl₂ (0,075 mM) foram adicionados à mistura oral e mantidos em banho-maria termostático por 2 h a 37 °C. Após a digestão gástrica, a mistura foi submetida à fase intestinal pela adição de fluido intestinal, pancreatina (800 U/ml), sais biliares (10 mM) e CaCl₂ (0,3 mM), com o pH ajustado para 7,0 com NaOH 1M. A mistura intestinal foi incubada por mais 2 h em banho termostático a 37 °C. As amostras foram coletadas no final de cada fase de digestão quando a parte líquida foi coletada, centrifugada (2480g, 10 min) e o sobrenadante foi coletado como uma amostra digerida.

O restante do resíduo sólido coletado no final do processo de digestão foi extraído com 5 mL de metanol:água:ácido clorídrico (90:10:0,1 v/v/v) para determinar a composição da fração não-bioacessível. A mistura foi agitada em um misturador de

vórtice por 5 min e centrifugada a 2480 g por 10 min. O sobrenadante foi coletado e o mesmo procedimento foi repetido. Os sobrenadantes foram então combinados e evaporados em um evaporador rotativo com temperatura controlada (30 °C). O resíduo foi ressuspensão em metanol:água 1:1 (v/v) antes da análise.

A porcentagem de fenólicos e minerais bioacessíveis após a digestão foi calculada usando o índice de bioacessibilidade (Equação 1), onde CF é a concentração final da substância ou elemento na fase intestinal e CI é a concentração na amostra não digerida (ORTEGA *et al.*, 2011).

Índice de bioacessibilidade (%) = $CF/CI \times 100$ (Equação 1)

2.4 ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA

A análise espectrofotométrica foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis (Hitachi U-2010, CA, EUA). Os extratos e amostras digeridas da uva inteira, casca, polpa e semente foram analisados quanto a polifenóis estimados como capacidade redutora do Folin-Ciocalteu (FC) (SINGLETON; ROSSI, 1965). Flavanóis totais (TF) (mg/L catequina) foram determinados usando o método p-dimetilaminocinamaldeído (DMACA) (ARNOUS; MAKRIS; KEFALAS, 2002). A capacidade antioxidante foi avaliada pela atividade de eliminação de radicais livres ABTS^{•+} (RE *et al.*, 1999) e DPPH^{•+} (KIM; GUO; PACKER, 2002) expressas em equivalentes de Trolox (μmol TEAC/L). A determinação de taninos condensados (TC) foi obtida de acordo com Travaglia (2011). As antocianinas monoméricas totais (AMT) foram quantificadas em amostras de casca e uva inteira da variedade Bordo, utilizando o método de pH diferencial (GIUSTI; WROLSTAD, 2001) e expressas como malvidina-3,5-diglucosídeo (mg/100g).

2.5 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO FENÓLICA E ÁCIDOS ORGÂNICOS POR CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE).

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu, Kyoto, Japão), conectado a um detector de arranjo fotodiodo (HPLC-DAD). As separações foram realizadas em uma coluna de fase reversa (C18) (4,6 × 250 mm, 5 μm) (Shimadzu).

Neste estudo, vinte e duas substâncias fenólicas pertencentes às classes dos ácidos fenólicos, estilbenos, tirosol, antocianinas, flavanóis e flavonóis foram quantificados nas amostras digeridas e extratos da uva inteira, casca, polpa e semente utilizando o método descrito por Burin, Ferreira-Lima, Panceri, & Bordignon-Luiz (2014) com modificações. No procedimento, as amostras de mosto e vinho foram submetidas a extração líquido-líquido antes da injeção no sistema de cromatografia. A fase móvel consistiu de água: ácido acético (98: 2 v/v) (A) e água:acetonitrila:ácido acético (58:40:2 v/v/v) (B), a taxa de fluxo foi de 0,9 mL/min, com detecção a 280 nm para flavanóis, ácidos hidroxibenzóicos e tirosol, 320 nm para ácidos hidrocínâmicos, 306 nm para *trans*-resveratrol e 360 nm para flavonóis. As antocianinas foram quantificadas de acordo com (REVILLA *et al.*, 1999).

A determinação dos ácidos tartárico, málico, láctico, succínico, acético e cítrico foi realizada de acordo com Escobal, Iriando, Laborra, Elejalde, & Gonzalez (1998), com modificações. Como fase móvel isocrática água ultrapura acidificada (ácido fosfórico a 12 g/L, v/v) e taxa de fluxo de 0,7 mL/min. A detecção foi fixada em 212 nm. A quantificação das substâncias fenólicas individuais foi realizada por meio de calibração matricial com a análise realizada em triplicatas.

2.6 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR POR ICP-OES

A análise elementar foi realizada usando o ICP-OES (Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente), modelo iCAP 6300 DUO, equipado com um amostrador automático CETAC ASX-520 (ThermoScientific, MA, EUA). Foi utilizado argônio com 99,95% de pureza. Os parâmetros operacionais foram o modo de lente automática ativado, a vazão principal de gás de 0,38 L/min e a vazão auxiliar de 1,0 L/min, potência de radiofrequência de 1300 W. Os elementos monitorados foram K, Mg, Ca, P, Sr, Mn, Fe, Zn, Se, Cu, Cd, Cr, Al, Ni e Pb.

2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos como média \pm desvio padrão. Utilizou-se o programa Statistica (versão 13.3; TIBCO Software Inc., Palo Alto, CA) para realizar a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey HSD ($p < 0,05$). Para fins exploratórios a análise de componentes principais (ACP) foram utilizadas para projetar as amostras no plano bidimensional.

3 RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA UVA, PERFIL FENÓLICO INDIVIDUAL DA CASCA, POLPA E SEMENTE DAS UVAS BORDÔ E NIÁGARA BRANCA.

Os resultados para peso de baga, pH, sólidos solúveis totais, acidez total, índice de maturação e ácidos orgânicos obtidos para uvas brancas e tintas *V. labrusca* são apresentados na Tabela 1. Os valores encontrados para as uvas Niágara Branca e Bordo são indicativos da maturidade comercial das uvas.

Tabela 1 Características físico-químicas das uvas *Vitis labrusca* L. utilizadas no estudo.

	Niágara	Bordô
Peso baga (g)	4,4 ^b ±0,1	2,0 ^a ±0,1
pH	3,5 ^b ±0,0	3,3 ^a ±0,0
Sólidos solúveis total	14,4 ^b ±0,1	11,9 ^a ±0,1
Acidez Total	10,4 ^b ±0,0	8,7 ^a ±0,1
Índice de Maturação	4,4 ^b ±0,1	2,0 ^a ±0,1
Ácido tartárico (g/L)	3,2 ^a ±0,2	6,1 ^b ±0,0
Ácido málico (g/L)	1,4 ^a ±0,1	3,4 ^b ±0,0
Ácido cítrico (g/L)	0,3 ^a ±0,0	0,3 ^a ±0,0

Sólidos solúveis totais expressos em °Brix. Acidez total expressa em mg/L de ácido tartárico. Índice de maturação (SST / TA). *

O perfil fenólico dos constituintes da uva é apresentado na Tabela 2. Diferentes classes fenólicas, incluindo flavonóis, ácidos hidroxibenzoico e hidroxicinâmico, flavanóis e tirosol foram identificadas na casca, polpa e sementes, com exceção do *trans*-resveratrol e proantocianidinas que não foram detectados na polpa e antocianinas presentes apenas na casca da uva Bordô. Os níveis de taninos condensados e a capacidade redutora estimada de Folin-Ciocalteu variaram significativamente entre as amostras e foram os mais altos para as sementes. O mesmo foi observado para a capacidade antioxidante e flavanóis totais. Observou-se que as concentrações de flavanóis foram maiores nas sementes quando comparadas à casca e polpa, sendo as mais altas para a variedade Niágara Branca. Foi observada correlação positiva e significativa ($r < 0,05$) entre a capacidade redutora estimada de Folin-Ciocalteu e o capacidade antioxidante (ABTS) para sementes Niágara Branca ($r=0,98$), semente Bordô ($r=0,93$), casca Niágara Branca ($r=0,85$), casca Bordo ($r=0,92$), polpa Niágara Branca ($r=0,82$) e polpa Bordo ($r=0,89$). A

capacidade antioxidante das sementes é justificada pela alta concentração de fenólicos nessas amostras, principalmente os flavanóis. De fato, a alta concentração de polifenóis nas sementes está relacionada a concentração de catequina e epicatequina presente nessa parte da fruta (NOWSHEHRI; BHAT; SHAH, 2015). Em geral, a presença de altas concentrações de fenólicos está associada à elevada capacidade antioxidante de sementes de uva (DU *et al.*, 2012).

Pode-se observar que a concentração de flavanóis foi maior nas sementes das uvas quando comparada a casca e polpa, sendo maior na semente da variedade Niágara Branca. A alta concentração de flavanóis na semente está relacionado com o alto teor de catequina e epicatequina presente nesta parte do fruto (NOWSHEHRI; BHAT; SHAH, 2015).

Quanto à estimativa de capacidade de redução de reagente Folin-Ciocalteu (FC) para cada parte da uva, observou-se diferença significativa ($p < 0,05$). A casca da variedade Bordô apresentou maior teor de FC, quando comparado a casca da variedade Niágara Branca. Este resultado está de acordo com pesquisadores que afirmam que cascas de uvas tintas apresentam maior concentração de polifenóis o que pode estar associado a presença das antocianinas (PANTELIC *et al.*, 2016). A estimativa de Folin-Ciocalteu para polpas foi significativamente menor quando comparado com os outros constituintes da uva. Destaca-se que a semente da variedade Niágara Branca apresentou o maior teor de FC. Pesquisadores observaram que em uvas inteiras sem sementes a concentração de fenólicos é significativamente menor do que em uvas inteiras com semente (AUBERT; CHALOT, 2017; CHENG *et al.*, 2017; DOMINGOS *et al.*, 2016).

Tabela 2. Perfil fenólico individual e capacidade antioxidante (mg /100g peso seco) dos constituintes (casca, polpa e semente) das uvas Niágara Branca e Bordô.

	<i>Niágara Branca (UB)</i>			<i>Bordô (UT)</i>		
	Casca	Polpa	Semente	Casca	Polpa	Semente
<i>Ácidos Hidroxibenzoicos</i>						
Gálico	11,68 ^{aB} ±0,03	0,96 ^{bA} ±0,01	16,51 ^{bC} ±0,51	24,13 ^{bC} ±0,00	0,94 ^{aA} ±0,01	11,00 ^{aB} ±0,04
Protocateico	nd	0,96 ^{bA} ±0,00	2,18 ^{bB} ±0,01	1,16 ^B ±0,02	0,29 ^{aA} ±0,01	1,98 ^{aC} ±0,00
Vanílico	nd	0,24 ^A ±0,00	0,65 ^{bB} ±0,01	0,54 ^A ±0,04	nd	0,67 ^{bB} ±0,01
Siríngico	1,91 ^{aB} ±0,00	0,92 ^{bA} ±0,00	3,03 ^{bC} ±0,00	3,61 ^{bC} ±0,03	0,91 ^{aA} ±0,00	2,93 ^{aB} ±0,00
Elágico	nd	nd	nd	0,81±0,06	nd	nd
<i>Ácidos Hidroxicinâmicos</i>						
<i>trans</i> -caftárico	4,64 ^{aC} ±0,02	3,84 ^{aB} ±0,03	2,58 ^{bA} ±0,00	5,57 ^{bC} ±0,43	4,11 ^{bB} ±0,01	2,52 ^{aA} ±0,00
Cafeico	2,83 ^{aB} ±0,01	nd	2,72 ^{aA} ±0,00	5,41 ^{bC} ±0,06	2,78 ^B ±0,00	2,74 ^{bA} ±0,00
<i>p</i> -cumárico	1,65 ^{aA} ±0,00	nd	1,65 ^{aA} ±0,00	1,85 ^{bC} ±0,00	0,55 ^A ±0,00	1,70 ^{bB} ±0,00
Ferúlico	nd	nd	2,00 ^a ±0,00	2,59 ^C ±0,00	1,01 ^A ±0,00	2,03 ^{bB} ±0,00
<i>Flavanóis</i>						
(+)-Catequina	1,32 ^{aA} ±0,00	2,30 ^{bB} ±0,02	40,17 ^{bC} ±1,30	1,87 ^{bA} ±0,00	2,17 ^{aB} ±0,05	31,90 ^{aC} ±2,15
(-)-Epicatequina	13,67 ^{aB} ±0,01	9,69 ^{bA} ±0,02	48,77 ^{bC} ±2,32	22,05 ^{bC} ±0,32	8,71 ^{aA} ±0,01	21,12 ^{aB} ±0,23
<i>Proantocianidinas</i>						
B1	1,71 ^{aA} ±0,00	nd	4,60 ^{bB} ±0,03	1,83 ^{bA} ±0,01	nd	2,70 ^{aB} ±0,02
B2	1,98 ^{aA} ±0,00	nd	5,71 ^{bB} ±0,01	2,73 ^{bB} ±0,01	nd	2,41 ^{aA} ±0,03
<i>Flavonóis</i>						
Miricetina	0,86 ^{aB} ±0,00	0,14 ^{aA} ±0,01	0,93 ^{bC} ±0,00	1,15 ^{bC} ±0,16	0,17 ^{bA} ±0,00	0,91 ^{aB} ±0,00
Quercetina	1,87 ^{aB} ±0,00	nd	0,92 ^{aA} ±0,01	3,66 ^{bB} ±0,01	nd	1,00 ^{bA} ±0,01
Campferol	0,69 ^B ±0,01	nd	0,66 ^{aA} ±0,00	nd	nd	0,67 ^b ±0,00
<i>Outros</i>						
TIrosol	0,62 ^{bC} ±0,01	0,15 ^{aA} ±0,00	0,46 ^{aB} ±0,03	0,54 ^{aB} ±0,13	0,17 ^{bA} ±0,00	0,71 ^{bC} ±0,07
<i>Trans</i> -resveratrol	0,57 ^{aB} ±0,08	nd	0,46 ^{aA} ±0,01	0,58 ^{aB} ±0,00	nd	0,45 ^{aA} ±0,00

Tabela2. Continuação

<i>Antocianinas</i>						
Cianidina-3,5-diglicosídeo	-	-	-	61,40±0,67	-	-
Delfinidina-3- <i>o</i> -glicosídeo	-	-	-	20,71±0,03	-	-
Malvidina-3,5-diglicosídeos	-	-	-	62,88±0,03	-	-
Cianidina-3- <i>o</i> -glicosídeo	-	-	-	12,92±0,00	-	-
Peonidin-3- <i>o</i> -glicosídeo	-	-	-	16,27±0,09	-	-
Malvidin-3- <i>o</i> -glicosídeo	-	-	-	41,90±0,24	-	-
Flavanóis totais (FT)	25,0 ^{aB} ±1,5	15,7 ^{bA} ±0,0	226,0 ^{bC} ±4,4	130,3 ^{bB} ±2,3	13,9 ^{aA} ±0,0	187,1 ^{aC} ±0,3
Taninos condensados (TC)	30,7 ^{aA} ±0,1	-	372,7 ^{bB} ±7,9	35,7 ^{bA} ±0,2	-	308,7 ^{aB} ±10,0
Antocianinas monoméricas totais (AMT)	-	-	-	324,7±0,3	-	-
Folin Ciocalteu (FC)	74,2 ^{aB} ±3,3	12,7 ^{bA} ±1,8	627,6 ^{bC} ±12,7	389,6 ^{bB} ±4,4	10,8 ^{aA} ±0,2	484,2 ^{aC} ±5,7
ABTS	293,1 ^{aA} ±0,7	675,3 ^{bB} ±0,8	2540,1 ^{bC} ±2,0	1204,8 ^{bB} ±0,3	355,7 ^{aA} ±6,0	1833,3 ^{aC} ±3,6
DPPH	240,7 ^{aA} ±0,1	717,1 ^{bB} ±3,5	2265,2 ^{bC} ±1,3	525,6 ^{bA} ±3,1	552,3 ^{aB} ±2,1	1307,0 ^{aC} ±4,4

Os resultados são expressos como média ± desvio padrão (n=3). Letras diferentes na mesma linha (minúsculas) representam diferença significativa entre a mesma parte de cada variedade de uva. Letras diferentes (maiúsculas) representam diferenças significativas entre as matrizes da mesma variedade de acordo com o teste de Tukey (p≤0,05). nd = não detectado, UB: uva branca, UT: uva tinta,

Comparando a capacidade antioxidante entre as cascas a variedade Bordô foi significativamente maior. Para as polpas e sementes a capacidade antioxidante foi maior para a variedade Niágara Branca. Du *et al.* (2012) avaliaram a capacidade antioxidante de uvas com e sem semente e observaram diferença significativa (p<0,05), os resultados do ensaio com o radical ABTS em uvas sem semente foram significativamente menor. Os maiores valores de capacidade antioxidante de semente são justificados pela alta concentração de fenólicos nessas amostras, particularmente devido aos flavanóis, os quais foram os fenólicos mais abundantes nas sementes de uva. Uma correlação positiva e significativa

($p < 0,05$) entre a capacidade redutora de Folin-Ciocalteu e a capacidade antioxidante (ABTS) entre os diferentes constituintes da uva, semente ($r=0,99$) casca ($r=0,91$) e polpa ($r=0,88$), foi observada. Doshi, Adsule, Banerjee, & Oulkar (2015), relataram uma maior capacidade antioxidante em sementes de uva do que em outros constituintes do fruto, relacionando este potencial com a concentração de flavanóis. Pesquisadores demonstraram que a capacidade antioxidante da uva e de produtos derivados é influenciada pela concentração de fenólicos (BURIN *et al.*, 2014). Segundo Samoticha, Wojdyło, Golis (2017), os valores observados para capacidade antioxidante de variedades de uvas tintas são maiores quando comparadas com as variedades brancas, porém neste estudo a variedade Niágara Branca, largamente utilizada no Brasil na produção de sucos e vinhos de mesa (MAIA; CAMARGO, 2012), apresentou maior capacidade antioxidante em suas sementes, quando comparado à variedade Bordô.

Um total de cinco ácidos hidroxibenzóico foram determinados nos diferentes constituintes das uvas. A casca da variedade Bordô apresentou maior concentração total de hidroxibenzóicos (30,25 mg /100 g). A concentração dos ácidos gálico, protocateico, vanílico e sirínico foi significativamente maior na polpa e semente da variedade Niágara Branca em comparação às mesmas amostras da variedade Bordô. As concentrações de ácido gálico foram majoritárias nesta classe fenólica. Liu e colaboradores (2013) avaliaram a composição fitoquímica de sementes de uva e reportaram que o ácido gálico foi a substância mais ativa na redução da toxicidade das células, além de inibir a formação de fibrilas pelo peptídeo amilóide-beta, o agente causal da doença de Alzheimer. Quanto aos derivados do ácido hidróxicinâmico presentes na casca de uva, o ácido *trans*-caftárico foi o que apresentou as maiores concentrações. Na polpa da uva Niágara Branca somente o ácido *trans*-caftárico foi detectado, enquanto que na polpa da variedade Bordô, todas as substâncias quantificadas foram detectadas.

Em relação a classe dos flavonóis, a quercetina foi a substância majoritária nas cascas das uvas tintas e brancas, o que está de acordo com pesquisas que também detectaram maior concentração na casca da uva (DI LECCE *et al.*, 2014). Dos flavanóis quantificados na casca, a epicatequina apresentou as maiores concentrações em ambas as uvas tintas e brancas. As concentrações de flavanóis na semente foram maiores do que na casca e polpa, o que está de acordo com os resultados descritos por outros autores que analisaram diferentes variedades de uvas (DI LECCE *et al.*, 2014; RODRÍGUEZ MONTEALEGRE *et al.*, 2006). Estes resultados indicam que uvas com semente, quando

consumidas *in natura*, podem apresentar maior aporte de substâncias antioxidante. De fato, a inclusão de sementes de uva durante a produção de suco aumentou significativamente o conteúdo bioativo deste derivado, sendo associado principalmente à catequina, epicatequina, epicatequina-galato e às proantocianidinas (TOALDO *et al.*, 2013). O *trans-resveratrol*, foi detectado nas casca e semente das duas variedades analisadas.

Em relação as antocianinas a malvidina e cianidina 3-5-diglicosídeo foram as antocianinas majoritárias na casca da uva Bordô, o que está de acordo com a literatura que demonstra que uvas *V. labrusca*, apresentam maior teor de antocianinas 3,5-diglicosídeo (HAAS *et al.*, 2018a; LAGO-VANZELA *et al.*, 2011). As concentrações de proantocianidinas quantificadas nas semente foram significativamente superior em relação as cascas. As proantocianidinas não foram detectadas na polpa das uvas. Diferentes ensaios clínicos, estudos *in vitro* e em animais utilizando sementes de uva demonstraram que as antocianinas e proantocianidinas exercem um efeito positivo na modulação de diferentes fatores associados a doenças cardiovasculares, como hipertensão e dislipidemias (BELCARO *et al.*, 2013; NUNES *et al.*, 2016; RAZAVI *et al.*, 2013).

3.2 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR POR ICP-OES

A composição elementar da casca, polpa e semente das variedades está apresentada na Tabela 3. Foram quantificados nos constituintes das uvas os macroelementos K, Sr, Mg e Ca e os microelementos Mn, Fe, Cu e Zn. Os elementos traço Pb, Ni e Al não foram detectados nas amostras.

O potássio (K) foi o elemento mais abundante nas duas variedades analisadas, suas concentrações variaram de 2,83 mg /100g base seca (na semente da uva Niágara Branca) a 62,38 mg /100g base seca (na polpa da uva Bordô). Resultados similares foram observados por Estanislao Acuña-Avila e colaboradores (2016), que reportaram que o K foi o elemento majoritário em uvas Cabernet Sauvignon inteiras. O potássio é também um dos minerais mais abundantes em uvas e sucos de uvas (TOALDO *et al.*, 2013). Na planta este elemento é importante e essencial para o crescimento e desenvolvimento. Para o ser humano, é um elemento essencial devido a suas funções fisiológicas como transmissão de impulsos nervosos, contração muscular e equilíbrio da pressão arterial (GHARIBZAHEDI; JAFARI, 2017).

Tabela 3. Composição elementar da casca, polpa e semente da uva Niágara Branca e Bordô

	<i>Niágara Branca (UB)</i>			<i>Bordô (UT)</i>			
	Casca	Polpa	Semente	Casca	Polpa	Semente	
Macroelementos mg/100g	K	276,6 ^{bB} ±2,9	433,6 ^{aC} ±0,2	28,3 ^{aA} ±0,05	189,6 ^{aB} ±0,5	623,8 ^{bC} ±1,5	39,0 ^{bA} ±0,0
	Sr	11,3 ^{bB} ±0,2	22,2 ^{aA} ±0,4	22,2 ^{bA} ±0,02	7,5 ^{aA} ±0,2	19,7 ^{aC} ±0,3	10,4 ^{aB} ±0,0
	Ca	8,7 ^{bA} ±0,1	12,0 ^{bB} ±0,1	28,5 ^{bC} ±0,07	3,9 ^{aA} ±0,2	8,7 ^{aB} ±0,1	23,0 ^{aC} ±0,1
	Mg	4,4 ^{aA} ±0,1	10,4 ^{bB} ±0,1	13,3 ^{aC} ±0,03	4,1 ^{aA} ±0,4	5,9 ^{aB} ±0,1	17,2 ^{bC} ±0,1
Microelementos µg/100g	Cu	31,1 ^{bB} ±0,1	43,7 ^{bC} ±0,9	10,5 ^{aA} ±0,5	25,9 ^{aB} ±0,5	32,4 ^{aC} ±5,1	12,2 ^{bA} ±0,4
	Fe	36,5 ^{aA} ±5,0	185,4 ^{bB} ±0,2	33,0 ^{bA} ±0,5	32,7 ^{aB} ±5,9	19,5 ^{aA} ±1,2	25,6 ^{aB} ±1,6
	Mn	11,5 ^{aB} ±0,5	9,6 ^{aA} ±0,1	20,0 ^{aC} ±0,7	11,5 ^{aA} ±0,0	14,3 ^{bB} ±0,8	32,7 ^{bC} ±0,8
	Zn	16,4 ^{bA} ±5,6	86,2 ^{bB} ±6,3	15,6 ^{aA} ±2,2	7,5 ^{aA} ±0,6	16,8 ^{aB} ±0,2	15,9 ^{aB} ±2,4
	Al	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
	Ni	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Pb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Os resultados são expressos como média ± desvio padrão (n = 3). Letras diferentes na mesma linha para matriz (inferior) representam diferenças significativas, letras diferentes entre amostras da mesma variedade (capital) representam diferenças significativas, de acordo com o teste de Tukey (p≤0,05). Limite de detecção, (LD) Al = 0,349 mg/g; Ni = 1,45 µg/g; Pb = 1,36 µg/g; Limite de quantificação (LQ) Al = 1.165. UB: uva branca. UT: uva tinta.

Entre os macroelementos, as concentrações de Ca e Mg foram significativamente maiores nas sementes, quando comparado com a polpa e casca. A ingestão destes macronutrientes torna-se importante devido a sua participação na mineralização dos ossos, coagulação sanguínea, neurotransmissão, entre outros (SRINNIVASAN; KIRK L. PARKIN; OWEN R. FENNEMA, 2010). Assim sugere-se que a semente da uva seja uma importante fonte de macroelementos, os quais servem como elementos essenciais ao organismo humano.

Quanto à concentração de microelementos, nas amostras de casca, polpa, semente da uva Niágara Branca e na casca da uva Bordô, o Fe foi majoritário. O Cu foi detectado em maior concentração na polpa da uva Bordô. A presença de Cu pode estar relacionada a aplicação de fertilizantes e tratamentos nos vinhedos além da contaminação de solos e águas (DUPLAY *et al.*, 2014). A concentração de Zn na polpa foi significativamente maior quando comparado à casca e à semente, sugerindo que a polpa da uva é fonte deste mineral. Os microelementos são necessários em pequenas concentrações, porém a

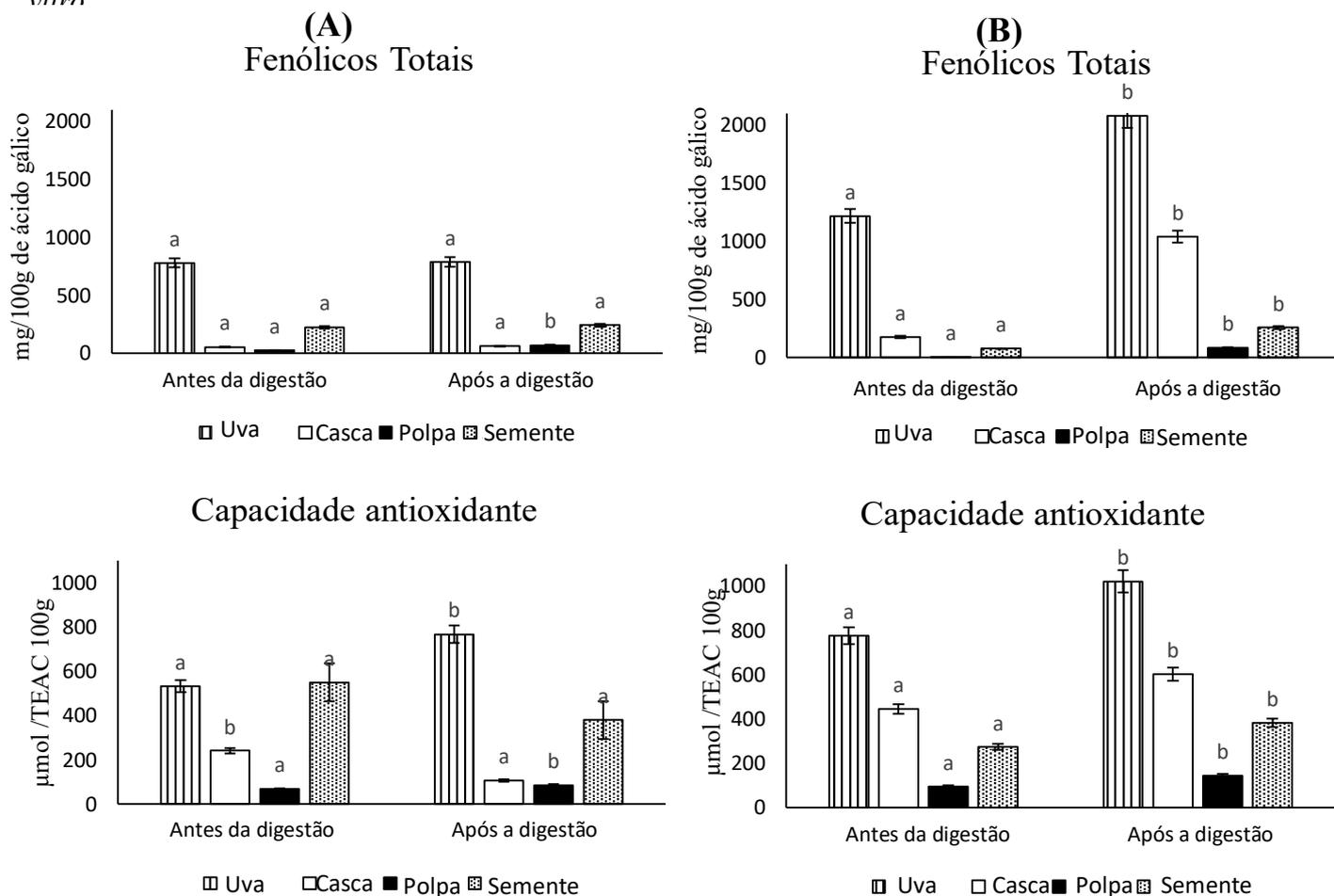
deficiências destes elementos têm efeitos importantes na saúde humana. A falta de Zn causa úlceras na pele e afeta a imunidade, a falta de Mn interfere na absorção de Ca, a deficiência de Cu causa anemia, e a ausência ou deficiência de Fe aumenta o risco de neoplasias e doenças cardíacas (CAMPBELL, 2014).

3.3 MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO DA UVA, CASCA, POLPA E SEMENTE DURANTE A DIGESTÃO *IN VITRO*.

Uva inteira, casca, polpa e semente foram submetidas à digestão gastrointestinal *in vitro*. A estimativa de capacidade de redução de reagente Folin-Ciocalteu (FC) e capacidade antioxidante (ABTS) das amostras da variedade Niágara Branca e Bordô, antes e após a digestão *in vitro*, estão ilustrados na Figura 1 A e B. Mudanças na composição das diferentes classes fenólicas das amostras durante as etapas da digestão *in vitro* da uva inteira, casca, polpa e semente das variedades Niágara Branca e Bordô estão apresentados na Figura 1.

A capacidade antioxidante e a estimativa da capacidade redutora de Folin-Ciocalteu variaram significativamente antes e após a digestão, principalmente nas amostras da uva Bordô. Antes da digestão, os valores encontrados para os constituintes dessa variedade eram geralmente mais altos quando comparados aos das uvas do Niágara Branca e aumentavam significativamente após a passagem gastrointestinal. Isso foi observado para todas as matrizes de uvas dessa variedade. Isso está relacionado principalmente à extração da matriz e a concentração fenólicos no meio gastrointestinal. A capacidade antioxidante das frações digeridas foi maior nas amostras de uva inteira e polpa da variedade Niágara Branca e de uva inteira, casca e sementes da variedade Bordô. Da mesma forma, tem sido relatada uma maior capacidade antioxidante em sementes de outras frutas tipo cereja após digestão *in vitro* (HUANG *et al.*, 2017).

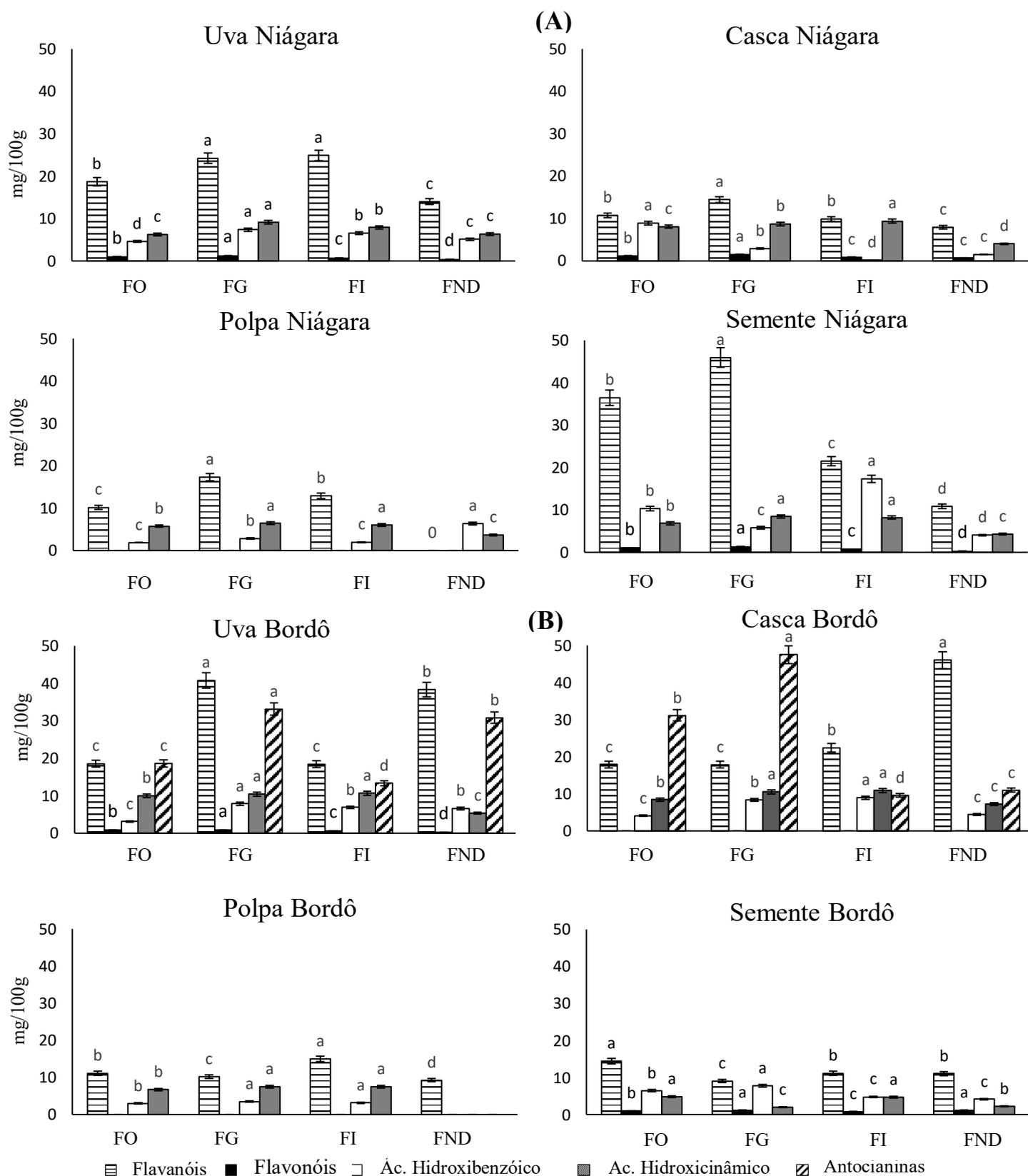
. **Figura 1.** Estimativa da capacidade de redução Folin-Ciocalteu, e capacidade antioxidante de uvas inteiras, cascas, polpas e sementes de uvas Niágara Branca (A) e Bordô (B), antes e após a digestão *in vitro*



Fonte: Próprio autor. Os resultados são expressos como média \pm desvio padrão ($n = 3$). Letras diferentes representam diferenças significativas de acordo com o teste de Tukey ($p \leq 0,05$) entre amostras antes e após a digestão.

O perfil de fenólico das amostras digeridas foi agrupado por classes fenólicas e seus níveis representam a soma das concentrações de cada constituinte fenólico no mesmo grupo (Figura. 2). Para todas as matrizes de uvas, a análise das frações digeridas (oral, gástrica e intestinal) demonstrou que todas as substâncias fenólicas quantificadas inicialmente na caracterização das amostras estavam presentes após a digestão simulada, com exceção das proantocianidinas B1 e B2. Segundo Gao & Hu (2010), substâncias com massa molar maior que 550 g/mol têm sua solubilidade e absorção dificultadas devido ao maior tamanho das moléculas, o que explicaria, provavelmente, a baixa bioacessibilidade das proantocianidinas.

Figura 12. Alterações na concentração das substâncias fenólicas das uvas Niágara Branca (A) e Bordô (B), durante a digestão *in vitro*, agrupadas por classe. FA: fração oral. FG: fração gástrica. FI: fração intestinal. FND: fração não digerida.



Fonte: Próprio autor. Os resultados são expressos como média \pm desvio padrão ($n = 3$). Letras diferentes representam diferenças significativas de acordo com o teste de Tukey ($p \leq 0,05$) entre a mesma amostra nas diferentes fases da digestão *in vitro*.

A concentração dos derivados do ácido hidroxibenzóico (ácido gálico, protocateico, vanílico, siríngico e elágico) durante a digestão *in vitro* variou conforme a matriz analisada. Nas uvas inteiras, foi observado um aumento significativo da concentração destas substâncias na fração gástrica em relação a oral, porém nas cascas, polpa, e semente destas variedades foi detectada uma maior concentração na fração oral e intestinal. A concentração de ácido gálico, substância predominante desta classe (Tabela 2), também variou significativamente entre as amostras e entre as frações da digestão *in vitro* analisadas, apresentando variações na bioacessibilidade da uva inteira, casca, polpa e semente da variedade Bordô (187%, 118%, não detectada e 65%, respectivamente).

Para os derivados dos ácidos hidroxicinâmicos (*trans*-caftárico, cafeico, *p*-cumárico e ferúlico) durante a digestão *in vitro* da uva inteira da variedade Niágara Branca, foi observado um aumento significativo da concentração na fração gástrica, diferente da casca da mesma variedade, em que a concentração foi significativamente maior na fração intestinal, e da polpa e semente, em que não houve diferença significativa entre as frações gástrica e intestinal. Quanto à variedade Bordô, comparando-se a uva inteira com os diferentes constituintes, observou-se um comportamento semelhante em relação à concentração de derivados dos ácidos hidroxicinâmicos durante a digestão *in vitro*, uma vez que não houve diferença significativa entre a fração gástrica e intestinal. Já as sementes da uva Bordô contribuíram significativamente na concentração dessas substâncias durante a fração intestinal.

Nos diferentes constituintes da uva Niágara Branca, a concentração de flavanóis na fase gástrica foi significativamente superior que nas outras fases da digestão. Para a variedade Bordô o comportamento foi dependente da parte da uva analisada. Na casca e polpa, a concentração aumentou significativamente na fração intestinal, enquanto que na semente os flavanóis foram mais bioacessíveis na fração oral. As concentrações de epicatequina, substância majoritária nesta classe (Tabela 2), foram significativamente maiores nas sementes da variedade Niágara, porém uma maior bioacessibilidade foi verificada nas sementes da variedade Bordô (61% uva Niágara Branca e 72% uva Bordô), evidenciando a importância do estudo da bioacessibilidade desse fruto.

Os flavonóis (miricetina, quercetina e campferol) foram detectados na uva inteira e semente das variedades Bordô e Niágara Branca, além da casca da uva Niágara Branca. Nas amostras que estas substâncias foram detectadas, a concentração na fração gástrica foi maior, seguida da diminuição na fração intestinal. Analisando as substâncias

individuais a maior bioacessibilidade foi observada para a quercetina (85%), na semente da uva Bordô. Este resultado demonstra a importância da avaliação da bioacessibilidade de substâncias fitoquímicas nos constituintes da uva, pois a concentração de quercetina nas cascas foi significativamente maior que na semente da uva (Tabela 2).

Em relação às antocianinas, as concentrações desses fenólicos foram significativamente maiores na fração gástrica com valores de bioacessibilidade de 153% e 24% para a malvidina-3,5-diglicosídeo e de 113% e 65% para a cianidina-3,5-diglicosídeo, respectivamente. Variações nas concentrações e, portanto, na bioacessibilidade dessas substâncias presentes na uva inteira e na casca podem ser associadas à alta reatividade das antocianinas, que pode sofrer influência de inúmeros fatores como, estrutura química, concentração, oxigênio, matriz alimentar, pH, solventes e enzimas digestivas (CASTAÑEDA-OVANDO *et al.*, 2009; PINEDA-VADILLO *et al.*, 2016). De fato, a fase gástrica apresentou as maiores concentrações de fenólicos na digestão *in vitro*, como verificado para a maioria dos grupos fenólicos. Além disso, sua passagem para a fase intestinal e subsequente absorção estão principalmente relacionadas à estrutura e estabilidade dos fenólicos em diferentes condições do sistema gástrico-intestinal. No entanto, apesar de algumas perdas nas frações não-bioacessíveis, a maior parte das substâncias fenólicas individuais contidas nos constituintes das uvas tinta e brancas alcançou a fase intestinal indicando sua bioacessibilidade a partir da matriz alimentar.

A bioacessibilidade de macro e microelementos em amostras de uva inteira, casca, polpa e semente de uva está apresentada na Tabela 4. Os minerais essenciais K, Ca, P, S, Cu e Zn foram bioacessíveis em todos os constituintes da uva após a digestão simulada e apresentaram concentrações variando de 7,32 a 84,08 mg/100g para K e de 0,11 a 0,30 µg/100g para Cu. As concentrações dos minerais Mg, Fe, Se, Mn, Cr, Ni e Cd em todas as amostras digeridas foram inferiores ao LD do método, indicando que esses elementos apresentam uma baixa bioacessibilidade ou possam estar presentes em níveis traço (<LD) ao final da digestão *in vitro*.

Tabela 4. Bioacessibilidade de macro e microelementos em uvas inteiras, cascas, sementes e polpas das uvas Niágara Branca e Bordô após a digestão gastrointestinal *in vitro*.

		Macroelementos mg/100g				Microelementos µg/100g									
		K	Ca	P	S	Mg	Cu	Zn	Fe	Se	Mn	Cr	Ni	Cd	
NIÁGARA BRANCA	Uva	76,3 ^a ±0,3	1,7 ^c ±1,0	2,3 ^c ±0,4	4,4 ^b ±0,1	<LD	0,2 ^b ±0,0	0,5 ^a ±0,0	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
	BI(%)	27	19	13	18	-	0,6	3	-	-	-	-	-	-	
	Casca	84,0 ^a ±8,9	1,6 ^b ±1,1	2,9 ^b ±9,5	3,0 ^b ±4,9	<LD	0,3 ^b ±0,1	0,7 ^a ±0,0	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
	BI(%)	30	18	21	19	-	0,9	4	-	-	-	-	-	-	
	Semente	65,0 ^a ±2,8	1,2 ^b ±0,2	2,1 ^b ±7,5	2,5 ^b ±2,3	<LD	0,1 ^b ±0,1	0,5 ^a ±0,1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
	BI(%)	29	4	18	17	-	0,9	3	-	-	-	-	-	-	
	Polpa	65,2 ^a ±0,9	1,0 ^c ±0,1	3,4 ^b ±0,3	1,5 ^c ±1,2	<LD	0,1 ^b ±0,0	0,8 ^a ±0,0	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
	BI(%)	15	8	18	18	-	0,2	0,9	-	-	-	-	-	-	
BORDÔ	Uva	52,4 ^a ±4,8	2,2 ^b ±0,6	4,6 ^b ±1,1	4,4 ^b ±2,7	<LD	0,2 ^b ±0,0	0,9 ^a ±0,0	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
	BI(%)	28	56	17	18	-	0,7	12	-	-	-	-	-	-	
	Casca	36,3 ^a ±0,8	1,3 ^c ±0,4	3,7 ^b ±0,1	3,1 ^b ±0,8	<LD	0,2 ^b ±0,0	0,8 ^a ±0,3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
	BI(%)	19	33	28	19	-	0,7	11	-	-	-	-	-	-	
	Semente	7,3 ^a ±0,1	1,8 ^c ±0,4	3,9 ^b ±0,1	2,5 ^c ±0,5	<LD	0,1 ^b ±0,0	0,8 ^a ±0,1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
	BI(%)	19	8	17	17	-	0,8	5	-	-	-	-	-	-	
	Polpa	43,5 ^a ±2,3	1,0 ^b ±0,2	2,4 ^b ±4,2	2,3 ^b ±0,7	<LD	0,0±0,0	0,5±0,0	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
	BI(%)	7	11	18	11	-	-	3	-	-	-	-	-	-	

BI = índice de bioacessibilidade. Os resultados são expressos média ± desvio padrão (n = 3).). Letras diferentes representam diferenças significativas de acordo com o teste de Tukey (p≤0,05) entre os elementos na mesma amostra. LD Mg = 0.23 mg /g.LD Fe = 0.32 µg /g.LD Se= 0.12µg/g.LD Mn = 0.19 µg/g.LD LD Cr = 0.81 mg/g. LD Ni = 0.04 µg/g.LD Cd = 0.02 µg/g.

Entre os macronutrientes quantificados, o K foi o mineral mais bioacessível nas amostras de uva inteira e casca da variedade Niágara Branca e sementes de ambas as variedades. No entanto, foi o mineral menos bioacessível presente nas polpas de uva. Considerando a uva inteira e casca da variedade Bordô, o Ca foi o mineral mais bioacessível. Este elemento é um mineral essencial com função estrutural nos ossos e dentes e atuação na mediação da vasoconstrição e vasodilatação dos vasos sanguíneos e na transmissão do impulso nervoso (WEAVER, 2012). Entre os microelementos, apenas os minerais Cu e Zn foram quantificados nas frações digeridas. O Cu está presente em várias enzimas essenciais conhecidas como cupro-enzimas que catalisam reações essenciais à função normal do cérebro e do sistema nervoso. O Zn tem função similar como cofator de importantes enzimas biológicas (PROHASKA, 2011).

Os resultados de bioacessibilidade sugerem que a casca, polpa e semente contribuíram de forma diferente para a liberação e consequente absorção de fenólicos e minerais da uva inteira, ou ainda, que ocorram sinergismos entre essas substâncias e elementos e outros componentes presentes na matriz vegetal (SUN *et al.*, 2015). De fato, postula-se que a estrutura e a composição da matriz alimentar interfere na liberação e solubilização de substâncias durante a digestão e, conseqüentemente, na sua bioacessibilidade (LUCAS-GONZÁLEZ *et al.*, 2018; PINEDA-VADILLO *et al.*, 2017). É importante ressaltar que a concentração de uma substância em uma amostra é uma boa indicação da quantidade de um nutriente. No entanto, é sempre necessário avaliar se a quantidade desse nutriente está, disponível para absorção após o processo digestivo, como demonstrado para os constituintes das uvas estudados.

4 CONCLUSÕES

Durante a digestão simulada *in vitro*, o comportamento de fenólicos e minerais nas fases oral, gástrica e intestinal foi diferente, nos constituintes da uva e indicaram a contribuição diferencial das frações bioacessíveis para o potencial bioativo e nutricional das uvas Niágara Branca e Bordô. Essa abordagem apresentou variações significativas nos níveis de bioativos e micronutrientes da casca, polpa e sementes. As concentrações de antocianinas, flavanóis, flavonóis, ácidos hidroxibenzóico e hidroxicinâmico e o potencial antioxidante em amostras digeridas foram mantidos após a passagem gastrointestinal, sugerindo alta bioacessibilidade da maioria das substâncias fenólicas e sua disponibilidade para absorção intestinal. Dentre os macro e microelementos o potássio foi o mineral mais bioacessível em amostras de uvas e cascas inteiras de Niágara Branca e em sementes de ambas as variedades. As características dos constituintes da uva apontaram comportamento específico e bioacessibilidade de seus fenólicos e minerais predominantes que podem contribuir para a valorização dos constituintes da uva como ingredientes alimentares ou material vegetal para aplicações farmacêuticas ou nutracêuticas.

5 REFERÊNCIAS

- ACUÑA-AVILA, P. *et al.* Relationship between the elemental composition of grapeyards and bioactive compounds in the Cabernet Sauvignon grapes *Vitis vinifera* harvested in Mexico. **Food Chemistry**, v. 203, p. 79–85, 2016.
- ARNOUS, A.; MAKRIS, D. P.; KEFALAS, P. Correlation of Pigment and Flavanol Content with Antioxidant Properties in Selected Aged Regional Wines from Greece. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 15, n. 6, p. 655–665, 2002.
- AUBERT, C.; CHALOT, G. Chemical composition, bioactive compounds, and volatiles of six table grape varieties (*Vitis vinifera* L.). **Food Chemistry**, 2017.
- BELCARO, G. *et al.* Grape seed procyanidins in pre- and mild hypertension: a registry study. **Evidence-based complementary and alternative medicine**, v. 2013, p. 313–142, 2013.
- BLANCHET, J. *et al.* Resveratrol, a red wine polyphenol, protects dopaminergic neurons in MPTP-treated mice. **Progress in Neuro-Psychopharmacology and Biological Psychiatry**, v. 32, n. 5, p. 1243–1250, 2008.
- BURIN, V. M. *et al.* 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.
- CAMPBELL, I. Macronutrients, minerals, vitamins and energy. **Anaesthesia & Intensive Care Medicine**, v. 15, n. 7, p. 344–349, 2014.
- CASTAÑEDA-OVANDO, A. *et al.* Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 859–871, 2009.
- CHENG, J. *et al.* Effect of rootstock on phenolic compounds and antioxidant properties in berries of grape (*Vitis vinifera* L.) cv. ‘Red Alexandria’. **Scientia Horticulturae**, v. 217, p. 137–144, 2017.
- CILLA, A. *et al.* Effect of processing on the bioaccessibility of bioactive compounds – A review focusing on carotenoids, minerals, ascorbic acid, tocopherols and polyphenols. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 68, p. 3–15, 2018.
- DI LECCE, G. *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.
- DOMINGOS, S. *et al.* Light management and gibberellic acid spraying as thinning methods in seedless table grapes (*Vitis vinifera* L.): Cultivar responses and effects on the fruit quality. **Scientia Horticulturae**, v. 201, p. 68–77, 2016.
- DOSHI, P. *et al.* Phenolic compounds, antioxidant activity and insulinotropic effect of extracts prepared from grape (*Vitis vinifera* L.) byproducts. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 181–190, 2015.

- DU, B. *et al.* Phenolic content and antioxidant activity of wine grapes and table grapes. **Journal of Medicinal Plants Research**, v. 6, n. 17, p. 3381–3387, 2012.
- DUPLAY, J. *et al.* Copper, zinc, lead and cadmium bioavailability and retention in vineyard soils (Rouffach, France): The impact of cultural practices. **Geoderma**, v. 230–231, p. 318–328, 2014.
- ESCOBAL, A. *et al.* 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.
- FERINGA, H. H. H. *et al.* The Effect of Grape Seed Extract on Cardiovascular Risk Markers: A Meta-Analysis of Randomized Controlled Trials. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 111, n. 8, p. 1173–1181, 2011.
- GAO, S.; HU, M. Bioavailability challenges associated with development of anti-cancer phenolics. **Mini reviews in medicinal chemistry**, v. 10, n. 6, p. 550–67, 2010.
- GHARIBZAHEDI, S. M. T.; JAFARI, S. M. The importance of minerals in human nutrition: Bioavailability, food fortification, processing effects and nanoencapsulation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 62, p. 119–132, 2017.
- HAAS, I. C. *et al.* Polyphenolic profile, macro- and microelements in bioaccessible fractions of grape juice sediment using in vitro gastrointestinal simulation. **Food Bioscience**, 2018.
- HUANG, S. *et al.* Bioaccessibility and antioxidant activity of phenolics in native and fermented *Prinsepia utilis* Royle seed during a simulated gastrointestinal digestion in vitro. **Journal of Functional Foods**, v. 37, p. 354–362, 2017.
- KAR, P. *et al.* Effects of grape seed extract in Type 2 diabetic subjects at high cardiovascular risk: a double blind randomized placebo controlled trial examining metabolic markers, vascular tone, inflammation, oxidative stress and insulin sensitivity. **Diabetic Medicine**, v. 26, n. 5, p. 526–531, 2009.
- KHOUZAM, R. B.; POHL, P.; LOBINSKI, R. Bioaccessibility of essential elements from white cheese, bread, fruit and vegetables. **Talanta**, v. 86, p. 425–428, 2011.
- KIM, Y. K.; GUO, Q.; PACKER, L. Free radical scavenging activity of red ginseng aqueous extracts. **Toxicology**, v. 172, n. 2, p. 149–156, 2002.
- LAGO-VANZELA, E. S. *et al.* Phenolic composition of the edible parts (flesh and skin) of Bordô grape (*Vitis labrusca*) using HPLC-DAD-ESI-MS/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 24, p. 13136–13146, 2011.
- LUCAS-GONZÁLEZ, R. *et al.* In vitro digestion models suitable for foods: Opportunities for new fields of application and challenges. **Food Research International**, v. 107, p. 423–436, 2018.

- MAIA, G. D.; CAMARGO, U. A. O cultivo da videira Niágara no Brasil. **Embrapa Informação Tecnológica**, n. 1, p. 13–22, 2012.
- MINEKUS, M. *et al.* A standardised static in vitro digestion method suitable for food – an international consensus. **Food & Functional**, v. 5, n. 5, p. 1113–1124, 2014.
- NOWSHEHRI, J. A.; BHAT, Z. A.; SHAH, M. Y. Blessings in disguise: Bio-functional benefits of grape seed extracts. **Food Research International**, v. 77, p. 333–348, 2015.
- NUNES, M. A. *et al.* Cardioprotective properties of grape seed proanthocyanidins: An update. **Trends in Food Science & Technology**, v. 57, p. 31–39, nov. 2016.
- OIV, I. O. OF V. AND W. **Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis**. In: 2018. ed. Bulgaria. v. 1p. 1–520.
- ORTEGA, N. *et al.* Matrix composition effect on the digestibility of carob flour phenols by an in-vitro digestion model. **Food Chemistry**, v. 124, n. 1, p. 65–71, 2011.
- PANTELIC, M. M. *et al.* Identification and quantification of phenolic compounds in berry skin, pulp, and seeds in 13 grapevine varieties grown in Serbia. **Food Chemistry**, v. 211, p. 243–252, 2016.
- PARK, S. Y. *et al.* Grape Seed Extract Regulates Androgen Receptor-Mediated Transcription in Prostate Cancer Cells Through Potent Anti-Histone Acetyltransferase Activity. **Journal of Medicinal Food**, v. 14, n. 1–2, p. 9–16, 2011.
- PINEDA-VADILLO, C. *et al.* The food matrix affects the anthocyanin profile of fortified egg and dairy matrices during processing and in vitro digestion. **Food Chemistry**, v. 214, p. 486–496, 2017.
- POUDEL, P. R. *et al.* Phenolic compounds and antioxidant activities of skins and seeds of five wild grapes and two hybrids native to Japan. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, n. 8, p. 622–625, 2008.
- PROHASKA, J. R. Impact of Copper Limitation on Expression and Function of Multicopper Oxidases (Ferroxidases). **Advances in Nutrition**, v. 2, n. 2, p. 89–95, 2011.
- RAZAVI, S.-M. *et al.* Red Grape Seed Extract Improves Lipid Profiles and Decreases Oxidized Low-Density Lipoprotein in Patients with Mild Hyperlipidemia. **Journal of Medicinal Food**, v. 16, n. 3, p. 255–258, 2013.
- REVILLA, I. *et al.* 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, n. 1–2, p. 83–90, 1999.
- RODRÍGUEZ MONTEALEGRE, R. *et al.* Phenolic compounds in skins and seeds of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, n. 6–7, p. 687–693, 2006.

SAMOTICHA, J.; WOJDYŁO, A.; GOLIS, T. Phenolic composition, physicochemical properties and antioxidant activity of interspecific hybrids of grapes growing in Poland. **Food Chemistry**, v. 215, p. 263–273, 2017.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of Total Phenolics With Phosphomolybdic. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.

SRINNIVASAN, D.; KIRK L. PARKIN; OWEN R. FENNEMA. **Fennema's Food Chemistry**. 4. ed. Porto Alegre. 2010.

SUN, D. *et al.* Digestion property and synergistic effect on biological activity of purple rice (*Oryza sativa* L.) anthocyanins subjected to a simulated gastrointestinal digestion in vitro. **Food Research International**, v. 78, p. 114–123, 2015.

THIRUCHENDURAN, M. *et al.* Protective effect of grape seed proanthocyanidins against cholesterol cholic acid diet-induced hypercholesterolemia in rats. **Cardiovascular Pathology**, v. 20, n. 6, p. 361–368, 2011.

TOALDO, I. M. *et al.* Effect of grape seeds on the polyphenol bioactive content and elemental composition by ICP-MS of grape juices from *Vitis labrusca* L. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 1–8, 2013.

TOALDO, I. M. *et al.* Resveratrol improves TNF- α -induced endothelial dysfunction in a co-culture model of a Caco-2 with an endothelial cell line. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, 2016.

TRAVAGLIA, F. *et al.* Polymeric Proanthocyanidins in Skins and Seeds of 37 *Vitis vinifera* L. Cultivars: A Methodological Comparative Study. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 5, p. C742–C749, jun. 2011.

WEAVER, C. M. Calcium. In: **Present Knowledge in Nutrition**. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2012. p. 434–446.

CAPÍTULO 4

ALTERAÇÕES NOS ATRIBUTOS PRODUTIVOS DO VINHEDO E NA COMPOSIÇÃO FITOQUÍMICA DA UVA E DO VINHO RESULTANTES DA APLICAÇÃO DE SILÍCIO E CÁLCIO NA VIDEIRA.

Trilícia Margarida Gomes^a, Luiza Freitas Mazon^a, Carolina Pretto Panceri^b, Bruno Dalazen Machado^b, Alberto Brighenti^c, Vívian Maria Burin^a e Marilde T. Bordignon-Luiz^a

^aDepartamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

^bInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Campus Urupema, Urupema, Brasil.

^cDepartamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

Nota: O texto e dados discutidos neste capítulo foram reproduzidos ou adaptados da publicação de autoria de Trilícia Margarida Gomes, Luiza Freitas Mazon, Carolina Pretto Panceri, Bruno Dalazen Machado, Alberto Brighenti, Vívian Maria Burin e Marilde T. Bordignon-Luiz disponível em *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v.100, p.1547-1554, 2020. DOI:10.1002/jsfa.10163. Reproduzido com permissão da Wiley Online Library

1 INTRODUÇÃO

Atingir o equilíbrio ideal entre produtividade e qualidade dos frutos é um grande objetivo na viticultura, que é particularmente desafiador considerando as mudanças climáticas. Chuvas constantes durante a maturação do fruto acarretam no aumento do tamanho das bagas, diminuindo a concentração de substâncias e provocando o rompimento da casca, tornando os frutos mais propensos à deterioração e infecção por microrganismos, resultando em perdas na qualidade e produtividade (PALLIOTTI *et al.*, 2014). Rendimentos mais altos são alcançados com o uso de nutrientes e a grande demanda por fertilizantes gera um aumento nos custos da produção. Atualmente, há um crescente interesse em encontrar alternativas de cultivo seguros e ecológicos, buscando diminuir o uso dos fungicidas no controle do ataque de patógenos (FAO, 2015; OECD, 2018).

A aplicação de fertilizantes direcionada ao fruto é considerada uma forma de adubação exógena favorável ao meio ambiente, pois necessita de menor concentração do fertilizante devido aplicação direta. Estudos demonstram que a aplicação exógena de silício é benéfica para as plantas, resultando em um melhor crescimento e desenvolvimento (SAVVAS; NTATSI, 2015; ZHANG; LIANG; CHU, 2017), aumento do rendimento (BÉLANGER; BENHAMOU; MENZIES, 2003), tolerância a estresse abiótico e biótico (LIANG; SUN, 2007; ZHU *et al.*, 2004), manejo de macro e micronutrientes (TRIPATHI *et al.*, 2012) e resistência contra pragas e patógenos (VAN BOCKHAVEN; DE VLEESSCHAUWER; HÖFTE, 2013; ZHANG *et al.*, 2013).

Outra alternativa de sal inorgânico para aplicação em plantas é o cálcio, apesar deste estar presente naturalmente no solo pela decomposição do leito de rochas, a concentração de cálcio sofre influência de inúmeros fatores e pode ficar indisponível para as plantas por meio de lixiviação em solos altamente intemperizados (BARKER; PILBEAM, 2015). Pesquisas demonstram que o cálcio desempenha um papel importante no crescimento dos frutos, criando um equilíbrio hídrico entre o epicarpo e os tecidos internos da fruta, além de manter a elasticidade e firmeza das paredes celulares, diminuindo o risco do ataque de patógenos e aumentando o rendimento da cultura (DAVARPANA *et al.*, 2018; RANJBAR; RAHEMI; RAMEZANIAN, 2018).

Os fertilizantes naturais são uma classe em ascensão de produtos de manejo de culturas que visam a modulação do estresse das culturas para aumentar a produtividade

(YAKHIN *et al.*, 2016). Essa ação consiste em estimular e/ou potencializar a resposta de defesa da planta por meio da aplicação de substâncias exógenas, como os sais inorgânicos (DELIOPOULOS; KETTLEWELL; HARE, 2010). Essas substâncias são aplicadas para aumentar a resistência das plantas a patógenos e por consequência aumentar a produtividade da planta. Este mecanismo está diretamente relacionado com o aumento dos níveis de metabólitos secundários como as fitoalexinas (XU *et al.*, 2014; ZARZECKA *et al.*, 2017). Algumas fitoalexinas têm amplo espectro de atividade antipatogênica e seu acúmulo nas plantas pode promover a resposta de defesa do hospedeiro (MENDOZA *et al.*, 2013). Além disto, esses metabolitos também influenciam nas características da uva e atuam como substâncias bioativas em humanos (GOMES *et al.*, 2019; GRIS *et al.*, 2013; TOALDO *et al.*, 2015a).

A influência de tratamentos com fertilizantes naturais na composição fitoquímica dos frutos e seus produtos não é frequentemente relatada na literatura, os experimentos são realizados com o objetivo de avaliar a eficácia do tratamento unicamente para o controle de patógenos e não a qualidade final do produto, o que é essencial para uma potencial aplicação comercial. Considerando o potencial promissor de sais inorgânicos em serem utilizados como fertilizantes naturais, este estudo teve como objetivo avaliar o efeito da aplicação de metassilicato de sódio e cloreto de cálcio em diferentes concentrações nos cachos de uvas para avaliar a produtividade e composição fitoquímica da uva e vinho Sauvignon Blanc.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 REAGENTES QUÍMICOS

Os padrões de fenólicos, ácidos orgânicos, ABTS • + [ácido 2,2-azino-bis (3-etilbenzotiazolino-6-sulfônico)], Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico ácido fólico) e reagentes de Folin-Ciocalteu foram obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, EUA). Todos os solventes cromatográficos eram de grau HPLC Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, EUA). A água ultrapura foi obtida a partir de um sistema de água Milli-Q Plus (Millipore, Bedford, MA, EUA). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

2.2 PLANTAS E TRATAMENTOS

O experimento foi conduzido em vinhedo comercial (28 ° 17'38 "S, 49 ° 55'54" W, altitude 1.250 m), situado em São Joaquim, Santa Catarina, Brasil, nas safras 2017 e 2018. As uvas avaliadas foram da variedade Sauvignon Blanc, porta-enxerto Paulsen 1103, vinhedos plantados em 2005, as videiras em posição vertical de brotação com duplo cordão e poda de esporos a 1,2 m de altura, foram cobertas com uma rede anti-granizo e foram espaçadas a 3,0 m entre linhas e 1,5 m dentro da linha. O solo do vinhedo é "Cambissolo Húmico" (Inceptisol). O clima da região é mesotérmico úmido (Cfb), de acordo com a classificação de Köppen-Geiger, ou seja, um clima temperado constantemente úmido, sem estação seca (KOTTEK *et al.*, 2006).

Os tratamentos foram divididos em duas parcelas experimentais (A e B). O experimento A consistiu na aplicação de diferentes concentrações de metassilicato de sódio: 0, 4 g/L, 8 g/L e 12 g/L, designados como amostra Si controle, Si 4, Si 8 e Si 12, respectivamente. O experimento B consistiu na aplicação de diferentes concentrações de cloreto de cálcio: 0, 5 g/L, 10 g/L e 15 g/L, designados como amostra Ca controle, Ca 5, Ca 10 e Ca 15, respectivamente. Os fertilizantes foram pulverizados diretamente no cacho. Cada experimento foi realizado em 3 blocos com 10 plantas por parcela. Em ambos os experimentos foram realizados tratamentos em quatro fases: grão chumbinho, *verasion*, início do amolecimento das bagas e 15 dias antes da colheita.

As três primeiras folhas de cada broto foram removidas antes da pulverização, a fim de favorecer a chegada da solução nos cachos. As soluções foram preparadas momentos antes da pulverização. Os cachos foram pulverizados para escoar com um pulverizador motorizado de pistola manual (Stihl SR 450) com uma vazão de 2,64 L/min. O volume de pulverização foi de aproximadamente 1000 L/ha. O pH da água de aplicação foi de ~ 6,95. As videiras foram pulverizadas durante a manhã, com temperatura variando de 20 a 25 °C, umidade relativa de 85 a 95% e velocidade do vento não superior a 7 km/h.

As uvas foram colhidas com maturação tecnológica e os vinhos foram produzidos pelo procedimento de microvinificação pelo IFSC (Instituto Federal de Santa Catarina), em Urupema, SC, Brasil. As uvas foram mecanicamente separadas dos cachos e, em seguida, o mosto foi separado por prensagem e transferido para os tanques, quando foi adicionado um agente sulfito comercial ao mosto (0.10 g/Kg) (Indupropil, Rio Grande do Sul, Brazil), e enzimas pectinolíticas (0.02 g/Kg) (Lafazym CL, LAFFORT, França). Leveduras selecionadas *Saccharomyces cerevisiae* yeasts (0.20 g/L) (Zymaflore Delta, LAFFORT, França) foram inoculadas para promover a fermentação alcoólica. A fermentação foi realizada a 18 ° C. Os vinhos experimentais foram estabilizados pelo frio e depois engarrafados.

2.3 DADOS CLIMÁTICOS

O monitoramento das condições climáticas foi realizado por meio da coleta de dados das estações meteorológicas automáticas da Epagri em São Joaquim. Os parâmetros climáticos foram avaliados de acordo com a WMO (1989), incluindo: as temperaturas máximas e mínimas do ar (°C), amplitudes térmicas (°C), precipitação total (mm), umidade relativa (%) e radiação solar (h).

2.4 ATRIBUTOS PRODUTIVOS DO VINHEDO E PARÂMETROS ENOLÓGICOS

Todas as uvas colhidas foram imediatamente acondicionadas em caixas térmicas e transportadas para o laboratório, para análise dos parâmetros de produtividade e qualidade da uva. Os parâmetros produtivos avaliados foram número de cachos por planta, produtividade (kg/planta), produtividade estimada (T/ha) e peso médio dos cachos (g). Os parâmetros enológicos analisados foram pH (pH Mettler Toledo 220 Mettler

Toledo), teor de sólidos solúveis (TST; ° Brix) (brix 90 Mettler Toledo), acidez total titulável (g/L ácido tartárico), acidez volátil (g/L ácido acético) e dióxido de enxofre livre e total determinados de acordo com os protocolos estabelecidos pela OIV (2018).

2.5 ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA

A análise espectrofotométrica foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis (Hitachi U-2010, CA, EUA). O mosto e o vinho e foram analisados quanto a polifenóis estimados como capacidade redutora do Folin-Ciocalteu (FC) (mg/ L ácido gálico) (SINGLETON; ROSSI, 1965). Flavanóis totais (TF) (mg/L catequina) foram determinados usando o método p-dimetilaminocinamaldeído (DMACA) (ARNOUS; MAKRIS; KEFALAS, 2002). A capacidade antioxidante foi avaliada pela atividade de eliminação de radicais livres ABTS^{•+} (RE *et al.*, 1999) expressa em equivalentes de Trolox ($\mu\text{mol TEAC/L}$). A determinação de *o*-difenóis foi obtida de acordo com Flanzky & Aubert (1969), usando o reagente Arnou. O índice de escurecimento foi determinado usando medidas diretas de absorvância em 420 nm (GLORIES, 1984).

2.6 ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO FENÓLICOS INDIVIDUAIS E ÁCIDOS ORGÂNICOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu, Kyoto, Japão), conectado a um detector de arranjo fotodiodo (HPLC-DAD). As separações foram realizadas em uma coluna de fase reversa (C18) (4,6 \times 250 mm, 5 μm) (Shimadzu).

Neste estudo, dezesseis fenólicos pertencentes às classes dos ácidos fenólicos, estilbenos, tirosol e flavonoides (flavonoides e flavonóis) foram quantificados nas amostras de vinhos espumantes rose utilizando o método descrito por Burin, Ferreira-Lima, Panceri, & Bordignon-Luiz (2014) com modificações. No procedimento, as amostras de mosto e vinho foram submetidas a extração líquido-líquido antes da injeção no sistema de cromatografia. A fase móvel consistiu de água: ácido acético (98: 2 v/v) (A) e água:acetonitrila:ácido acético (58:40:2 v/v/v) (B), a taxa de fluxo foi de 0,9 mL/min, com detecção a 280 nm para flavanóis, ácidos hidroxibenzóicos e tirosol, 320 nm para ácidos hidroxicinâmicos, 306 nm para *trans*-resveratrol e 360 nm para flavonóis.

A determinação dos ácidos tartárico, málico, láctico, succínico, acético e cítrico foi realizada de acordo com Escobal e colaboradores (1998), com modificações. Como fase móvel isocrática água ultrapura acidificada (ácido fosfórico a 12 g/L, v/v) e taxa de fluxo de 0,7 mL/min. A detecção foi fixada em 212 nm. A quantificação das substâncias fenólicas individuais foi realizada por meio de calibração matricial com a análise realizada em triplicatas.

2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos como média \pm desvio padrão. Utilizou-se o programa Statistica (versão 7.0; TIBCO Software Inc., Palo Alto, CA) para realizar a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey HSD ($p < 0,05$). Para fins exploratórios, a análise de componentes principais (ACP) foi o método quimiométrico utilizado, cargas fatoriais superiores a 0,60 e autovalores superiores a 1,0 foram utilizadas para projetar as amostras no plano bidimensional

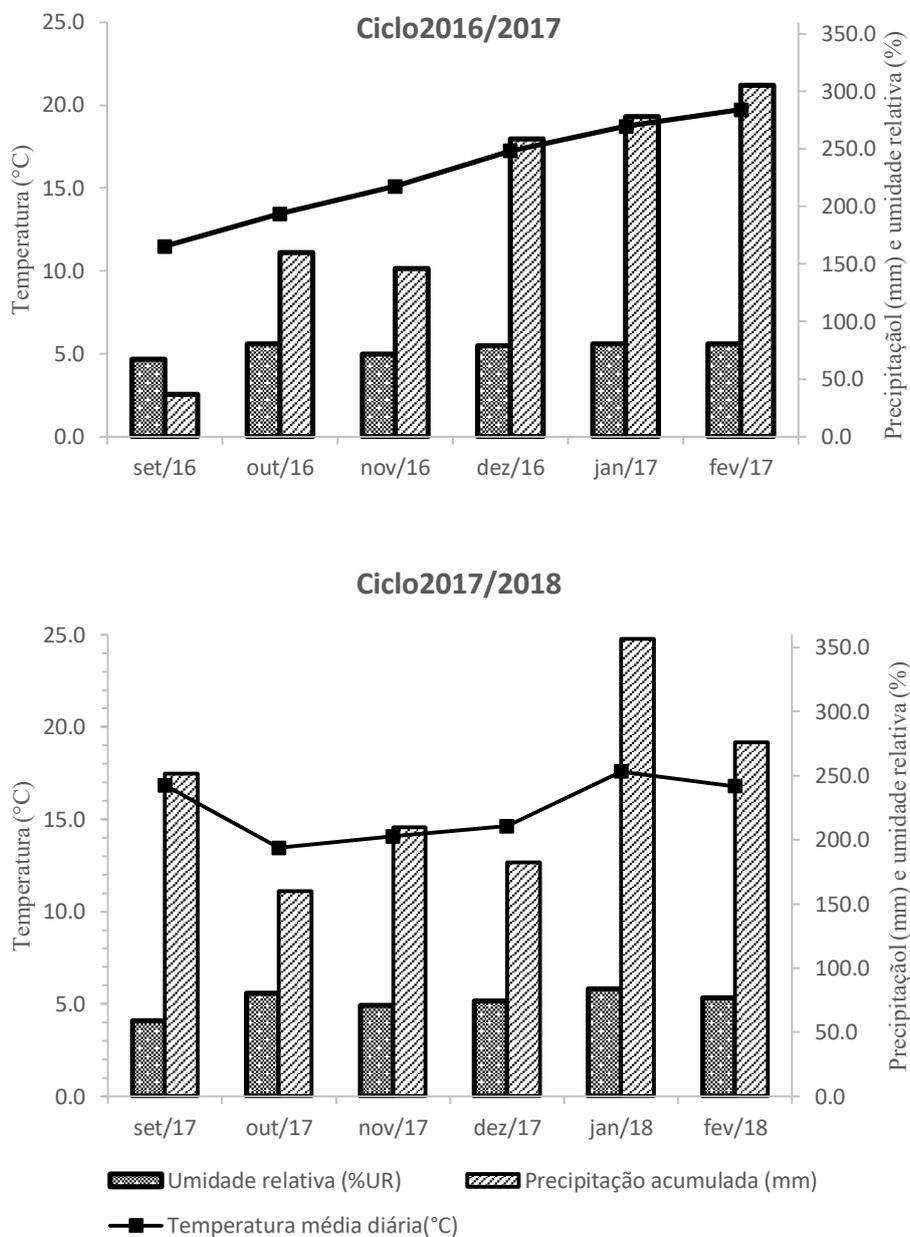
3 RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1 CLIMA

Durante os ciclos 2016/2017 e 2017/2018 as médias de temperaturas máximas foram de 21.0 °C e 20.5 °C e mínima de 11.1 e 11.3° C respectivamente (Figura 1). De acordo com Jackson (2008) uma amplitude térmica próxima a 10°C é ideal para produção de uvas de qualidade. Segundo Bem *et al.* (2017) na região de São Joaquim nos meses que antecedem a colheita o volume de chuvas aumenta em até 100%, uma combinação de precipitação frequente, temperatura moderada e umidade constante, durante o período de colheita, cria condições favoráveis ao aparecimento das podridões.

O volume total de chuvas registradas durante o período fenológico de brotação até a colheita das uvas no ciclo 2016/2017 foi de aproximadamente 960 mm e 1070 mm no ciclo 2017/2018 com umidade relativa média de 75% em ambos os ciclos fenológicos. Estes valores podem ser considerados altos para as videiras, uma vez que a quantidade ideal de chuva durante todo o ciclo fenológico é de cerca de 700 a 800 mm (JACKSON; LOMBARD, 1993).

Figura 1. Dados climáticos obtidos durante as fases fenológicas das uvas Sauvignon Blanc, ciclos 2016/2017 e 2017/2018.



Fonte: Próprio autor

3.2 EFEITO DE FERTILIZANTES NATURAIS NOS ATRIBUTOS PRODUTIVOS DO VINHEDO E QUALIDADE DA UVA E DO VINHO.

Conforme a Tabela 1, os tratamentos onde foram aplicados os fertilizantes naturais, silício e cálcio, apresentaram maior produção por planta e conseqüentemente maior produtividade por hectare, quando comparado com o tratamento controle. Os efeitos do silício e cálcio na firmeza e ganho de peso em frutos como o tomate e maçã já foram relatados anteriormente (HUSSAIN *et al.*, 2012; ISLAM *et al.*, 2017; WEERAHEWA; DAVID, 2015). No ciclo 2017/2018 a incidência de uma geada tardia na data de 23/10/2018 (dados não mostrados), pode ter contribuído para um menor rendimento quando comparado a safra anterior.

Tabela 1. Resultados dos atributos produtivos do vinhedo e características do cacho da variedade Sauvignon Blanc aplicado em diferentes doses de cloreto de cálcio e metassilicato de sódio.

	<i>Metassilicato de sódio</i>				<i>Cloreto de cálcio</i>			
	Controle	Si 0.4%	Si 0.8%	Si 1.4%	Controle	Ca 0.5%	Ca 1.0%	Ca 1.5%
Safra 2016/2017								
Produção por planta (kg/planta)	1,43±0,04 ^a	2,65±0,66 ^b	1,80±0,11 ^a	1,57±0,18 ^a	2,43±0,75 ^a	3,32±0,00 ^b	2,79±0,48 ^a	3,76±0,31 ^c
Produtividade estimada (ton/ha)	2,99±0,45 ^a	5,44±1,09 ^c	3,99±0,24 ^b	3,49±0,41 ^{ab}	5,28±1,64 ^a	7,37±0,11 ^b	5,81±1,16 ^a	8,23±0,65 ^c
Número de cachos por planta	21,86±2,98 ^a	34,05±5,98 ^b	23,81±2,77 ^a	23,16±1,47 ^a	31,66±4,71 ^a	35,8±0,67 ^a	38,38±5,99 ^a	44,53±6,81 ^{ab}
Peso do cacho (g)	69,7±17,00 ^a	85,3±10,49 ^a	76,2±5,88 ^a	73,8±15,43 ^a	78,0±8,92 ^a	91,6± 3,76 ^a	91,4±23,75 ^a	93,7±15,33 ^a
Força máxima de compressão (N)	3,81±0,36 ^a	4,49±0,40 ^b	4,04±0,42 ^a	3,98±0,40 ^a	3,81±0,36 ^{ab}	3,99± 0,46 ^{ab}	3,71±0,36 ^a	4,06±0,46 ^b

Tabela 1. Continuação

Safra 2017/2018								
Produção por planta (kg/planta)	0,24±0,10 ^a	0,55±0,06 ^b	0,27±0,06 ^a	0,71±0,20 ^b	0,12±0,03 ^a	0,29±0,01 ^c	0,33±0,01 ^d	0,17±0,01 ^b
Produtividade estimada (ton/ha)	0,53±0,26 ^a	1,22±0,13 ^b	0,60±0,13 ^a	1,36±0,29 ^b	0,28±0,07 ^a	0,64±0,02 ^c	0,73±0,03 ^d	0,38±0,02 ^b
Número de cachos por planta	4,01±0,92 ^a	6,14±0,96 ^b	5,09±0,88 ^{ab}	18,02±0,53 ^c	1,03±0,81 ^a	4,01±0,33 ^b	6,00±3,15 ^c	12,11±3,36 ^d
Peso do cacho (g)	73,81±6,11 ^a	116,29±28,03 ^b	96,72±21,93 ^b	97,33±9,69 ^b	69,82±9,55 ^a	74,66±14,23 ^a	82,94±13,06 ^b	76,39±4,51 ^a

Os resultados são expressos como média ± desvio padrão (n=3). Letras diferentes na mesma linha entre as amostras do mesmo tratamento representam diferença significativa ($p \leq 0,05$). Controle: aplicação de água. Ca 5 g/L: aplicação 5 g/L de cloreto de cálcio. Ca 10 g/L: aplicação 10 g/L de cloreto de cálcio. Ca 1,5%: aplicação 1,5% de cloreto de cálcio. Si 4 g/L: aplicação de metassilicato de sódio a 4 g/L. Si 8 g/L: aplicação metassilicato de sódio a 8 g/L. Si 12 g/L: aplicação de metassilicato de sódio a 12 g/L.

Os tratamentos com silício e cálcio influenciaram os parâmetros físico-químicos dos mostos e vinhos Sauvignon Blanc (Tabela 2). O mosto da uva controle apresentou maior teor de sólidos solúveis totais quando comparado aos demais tratamentos. Todos os vinhos analisados apresentaram resultados em conformidade com a legislação vigente para os parâmetros de anidrido sulfuroso total, acidez total e volátil e teor alcoólico (BRASIL, 2018). A aplicação de fertilizantes naturais em diferentes concentrações influenciou significativamente a composição de ácidos orgânicos em mostos e vinhos (Tabela 2).

Tabela 2. Influência de diferentes doses de metassilicato de sódio e cloreto de cálcio no manejo do vinhedo sobre os atributos dos mosto e dos vinhos Sauvignon Blanc.

	<i>Metassilicato de sódio</i>				<i>Cloreto de cálcio</i>			
	Controle	Si 0.4%	Si 0.8%	Si 1.4%	Controle	Ca 0.5%	Ca 1.0%	Ca 1.5%
<i>Mosto (Safrá 2017)</i>								
SST	21,1±0,1 ^a	19,9±0,1 ^b	19,1±0,1 ^c	19,9±0,1 ^b	21,1±0,1 ^a	19,7±0,1 ^b	19,8±0,2 ^b	19,7±0,1 ^b
Acidez total	131,31±0,60 ^c	136,73±1,21 ^b	143,79±1,26 ^a	122,7±1,1 ^d	131,3±0,6 ^b	135,3±1,5 ^a	131,3±0,6 ^b	93,7±1,2 ^c
pH	3,00±0,00 ^c	3,01±0,00 ^b	3,00±0,00 ^c	3,03±0,00 ^a	3,00±0,00 ^c	3,01±0,00 ^b	2,98±0,02 ^c	3,11±0,01 ^a
Tartárico	2,50±0,99 ^a	3,27±0,01 ^b	3,92±0,02 ^d	3,39±0,00 ^c	2,50±0,99 ^a	3,34±0,00 ^c	3,94±0,02 ^d	3,06±0,05 ^b
Málico	4,30±0,03 ^a	4,61±0,16 ^b	5,38±0,07 ^d	5,00±0,03 ^c	4,30±0,03 ^a	5,15±0,12 ^c	5,25±0,01 ^d	4,71±0,01 ^b
Cítrico	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Lático	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Succínico	0,33±0,01 ^d	0,18±0,01 ^a	0,19±0,01 ^c	0,22±0,00 ^b	0,33±0,01 ^d	0,27±0,00 ^b	0,30±0,01 ^c	0,23±0,01 ^a
Acético	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<i>Vinho (Safrá 2017)</i>								
Teor alcoólico	11,90±0,17 ^a	10,77±0,12 ^c	9,97±0,06 ^d	11,07±0,12 ^b	11,90±0,17 ^a	10,43±0,12 ^c	10,73±0,06 ^c	11,07±0,12 ^b
Acidez total	119,30±0,58 ^b	129,30±1,2 ^a	126,33±1,2 ^b	121,70±2,9 ^c	119,31±0,58 ^b	130,17±0,12 ^a	130,32±0,23 ^a	102,30±2,31 ^c
Acidez titulável	9,33±0,50 ^a	7,30±0,40 ^b	8,30±0,60 ^b	7,30±0,50 ^b	9,33±0,50 ^a	6,67±0,61 ^b	8,33±0,53 ^a	8,67±0,52 ^a
SO ₂ total	45,87±1,85 ^c	74,67±1,22 ^a	71,47±1,60 ^a	61,87±1,84 ^b	45,87±1,85 ^c	92,80±2,77 ^a	74,67±1,85 ^b	73,07±1,85 ^b
Tartárico	2,53±0,02 ^a	2,71±0,01 ^b	3,06±0,00 ^d	2,83±0,02 ^c	2,53±0,02 ^a	3,18±0,02 ^c	3,25±0,02 ^d	3,06±0,02 ^b
Málico	3,42±0,02 ^a	3,70±0,00 ^b	3,97±0,03 ^d	3,85±0,05 ^c	3,42±0,02 ^a	3,94±0,03 ^c	4,10±0,04 ^d	3,58±0,01 ^b
Cítrico	nd	Nd	nd	nd	nd	0,03±0,00 ^a	0,02±0,00 ^a	nd
Lático	0,95±0,05 ^d	0,45±0,00 ^c	0,41±0,01 ^b	0,38±0,00 ^a	0,95±0,05 ^a	2,05±0,01 ^d	1,14±0,01 ^b	1,71±0,02 ^c
Succínico	0,51±0,01 ^d	0,34±0,00 ^c	0,26±0,01 ^b	0,23±0,00 ^a	0,51±0,01 ^d	0,45±0,03 ^c	0,28±0,00 ^a	0,32±0,02 ^b
Acético	0,23±0,00 ^a	0,23±0,00 ^a	0,22±0,01 ^a	0,23±0,00 ^a	0,23±0,00 ^a	0,23±0,00 ^a	0,23±0,00 ^a	0,23±0,00 ^a

Tabela 2. Continuação

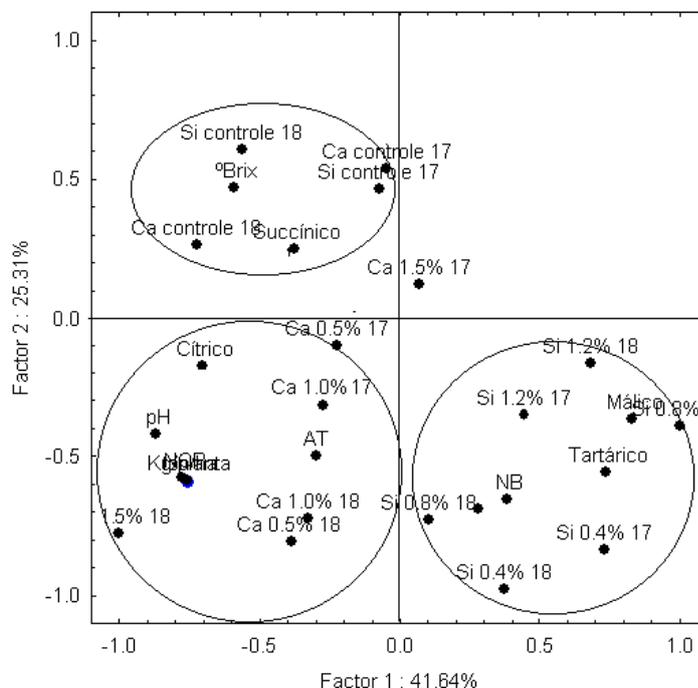
Mosto (Safrá 2018)								
SST	20,3±0,1 ^a	19,9±0,1 ^b	19,5±0,1 ^c	18,9±0,1 ^d	20,3±0,1 ^a	19,5±0,1 ^b	18,8±0,2 ^c	19,7±0,1 ^b
Acidez total	128,39±0,51 ^d	134,37±0,85 ^b	139,61±0,69 ^a	132,03±1,36 ^c	128,33±0,57 ^c	135,32±1,56 ^a	131,37±0,61 ^b	123,69±0,94 ^d
pH	2,83±0,01 ^b	2,86±0,01 ^a	2,78±0,00 ^c	2,84±0,01 ^b	2,83±0,01 ^b	2,78±0,02 ^c	2,73±0,02 ^d	2,93±0,01 ^a
Tartárico	2,77±0,01 ^a	4,00±0,03 ^c	4,39±0,03 ^d	3,78±0,09 ^b	2,77±0,01 ^a	3,74±0,01 ^c	4,04±0,02 ^d	3,53±0,01 ^b
Málico	4,09±0,28 ^a	7,54±0,05 ^c	8,42±0,17 ^d	6,30±0,03 ^b	4,09±0,28 ^a	6,51±0,01 ^c	6,79±0,13 ^d	5,51±0,01 ^b
Cítrico	0,06±0,02 ^a	0,06±0,00 ^a	0,14±0,01 ^b	0,06±0,00 ^a	0,06±0,02 ^a	0,15±0,02 ^b	0,17±0,00 ^c	0,06±0,01 ^a
Lático	nd							
Succínico	0,36±0,01 ^b	0,30±0,02 ^a	0,32±0,01 ^a	0,32±0,00 ^a	0,36±0,01 ^b	nd	nd	0,34±0,01 ^a
Acético	nd							
Vinho (Safrá 2018)								
Teor alcoólico	12,01±0,03 ^a	11,23±0,02 ^c	10,74±0,05 ^d	11,88±0,03 ^b	12,01±0,03 ^c	11,18±0,05 ^d	12,62±0,05 ^b	12,84±0,02 ^a
Acidez total	114,31±0,64 ^b	129,23±0,29 ^a	124,09±0,87 ^b	119,3±1,11 ^c	114,31±0,64 ^b	128,72±0,69 ^a	128,49±0,11 ^a	122,3±2,48 ^b
Acidez titulável	10,09±0,39 ^a	8,25±0,33 ^b	8,39±0,58 ^b	8,45±0,42 ^b	10,09±0,39 ^a	7,73±0,19 ^c	8,93±0,17 ^b	8,73±0,46 ^b
SO ₂ total	59,02±0,39 ^c	63,03±0,50 ^b	70,29±0,43 ^a	62,09±2,63 ^b	59,02±0,39 ^d	69,32±1,59 ^b	78,69±0,49 ^a	65,02±2,33 ^c
Tartárico	2,33±0,14 ^a	2,51±0,00 ^b	2,69±0,01 ^c	2,35±0,00 ^a	2,33±0,14 ^a	2,35±0,00 ^a	2,75±0,01 ^c	2,79±0,00 ^d
Málico	2,90±0,03 ^a	5,69±0,05 ^c	5,85±0,35 ^c	4,89±0,07 ^b	2,90±0,03 ^a	5,80±0,25 ^d	4,94±0,06 ^c	4,57±0,18 ^b
Cítrico	0,03±0,00 ^a	0,05±0,00 ^b	0,03±0,00 ^a	0,09±0,00 ^c	0,03±0,00 ^a	0,12±0,01 ^c	0,15±0,00 ^d	0,10±0,00 ^b
Lático	0,24±0,00 ^a	0,27±0,01 ^b	0,23±0,01 ^a	0,29±0,00 ^c	0,24±0,00 ^a	0,47±0,02 ^b	0,41±0,09 ^b	0,41±0,06 ^b
Succínico	1,10±0,02 ^c	0,77±0,03 ^b	0,70±0,05 ^a	0,75±0,03 ^{ab}	1,10±0,02 ^c	0,75±0,00 ^b	0,67±0,00 ^a	0,72±0,05 ^b
Acético	0,56±0,01 ^c	0,26±0,01 ^a	0,26±0,00 ^a	0,31±0,00 ^b	0,56±0,01 ^d	0,28±0,06 ^a	0,31±0,02 ^b	0,35±0,00 ^c

Os resultados são expressos como média ± desvio padrão (n=3). Letras diferentes na mesma linha entre as amostras do mesmo tratamento representam diferença significativa ($p \leq 0,05$). Controle: aplicação de água. Ca 5 g/L: aplicação 5 g/L de cloreto de cálcio. Ca 10 g/L: aplicação 10 g/L de cloreto de cálcio. Ca 1,5%: aplicação 1,5% de cloreto de cálcio. Si 4 g/L: aplicação de metassilicato de sódio a 4 g/L. Si 8 g/L: aplicação metassilicato de sódio a 8 g/L. Si 12 g/L: aplicação de metassilicato de sódio a 12 g/L. Teor de sólidos solúveis (SST, °Brix), Teor de álcool (% v/v); Acidez total (g/L ácido tartárico); Acidez volátil (g/L ácido acético); Dióxido de enxofre total (mg/L de dióxido de enxofre); Ácidos orgânicos (g/L). nd: não detectado. nd = não detectado.

A aplicação de silício aumentou significativamente as concentrações dos ácidos tartárico e málico nas uvas, o tratamento Si 0.8% destacou-se com as maiores concentrações destes ácidos em ambas as safras. O tratamento com cloreto de cálcio aumentou significativamente a concentração dos ácidos tartárico, málico e láctico na uva, sendo que o tratamento Ca 1.0% apresentou as maiores concentrações. A aplicação exógena dos sais inorgânicos diminuiu significativamente a concentração de ácido succínico nas amostras de uva e vinho nas duas safras avaliadas. Como observa-se na Tabela 2 os vinhos apresentaram concentrações de ácido acético que estão em conformidade com os limites estabelecidos (OIV, 2018).

Utilizando técnica de análise multivariada foi possível verificar que os tratamentos com diferentes sais inorgânicos apresentaram, de maneira geral, características distintas em relação ao controle em ambas as safras avaliadas (Figura 2). A separação foi obtida a partir da Análise de Componentes Principais (PCA) utilizando os dados de produtividade dos vinhedos, atributos quantitativos e teor de ácidos orgânicos das uvas de ambos tratamentos. A Figura 2 demonstra que as amostras foram separadas em duas componentes principais (PC1 x PC2), sendo observada uma clara separação de acordo com o sal inorgânico aplicado nos cachos das uvas, considerando que o PC1 explicou a maior variabilidade dos dados (41,64%). As amostras com aplicação de silício estão localizadas positivamente em relação ao PC1, enquanto as amostras com aplicação de cálcio estão localizadas negativamente a PC1. As amostras controles foram separadas das demais amostras nas duas safras.

Figura 2. Análise de Componentes Principais (PCA) com os resultados para atributos da planta, características qualitativas e ácidos orgânicos da uva. °Brix, sólidos solúveis totais; AT, acidez total; Kg/planta, produção por planta; ton/ha, produtividade estimada; NCP, número de cachos por planta; PC, peso do cacho; Si controle, amostra de controle de silício; Si 0,4%, aplicação de metassilicato de sódio a 4 g/L; Si 0,8 %, aplicação de metassilicato de sódio a 8 g/L; Si1,2 %, aplicação de metassilicato de sódio a 12 g/L; Ca Controle, amostra de controle de cálcio; Ca 0,5 %, aplicação de 5 g/L de cloreto de cálcio; Ca 1,0 %, aplicação de 10 g/L de cloreto de cálcio; Ca 1,5%, aplicação de 1,5 g/L de cloreto de cálcio.



Fonte: Próprio autor.

3.3 ALTERAÇÕES NA COMPOSIÇÃO FENÓLICA E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE EM MOSTO E VINHO DE UVA COM APLICAÇÃO DE METASSILICATO DE SÓDIO E CLORETO DE CÁLCIO.

A aplicação dos sais inorgânicos, silício e cálcio diretamente no cacho influenciou significativamente a composição fenólica e a capacidade antioxidante das uvas e vinhos (Tabela 3 e 4). A aplicação de silício aumentou significativamente a concentração de fenólicos totais, a estimativa da capacidade de redução de Folin-Ciocalteu e a concentração de flavanóis totais em mostos e vinhos, principalmente nos tratamentos Si 0.8% (safra 2017) e Si 0.4% (safra 2018). Da mesma forma, foi observada uma maior capacidade antioxidante nessas amostras. Tripathi, Singh, Kumar, Chauhan (2012) em estudo com arroz, avaliaram a influência da aplicação de silício exógeno e observaram que a adição de silício aumentou a concentração de fenólicos totais e capacidade antioxidante das amostras. De acordo com Bélanger, Benhamou, Menzies (2003), o silício interfere positivamente nos mecanismos de defesa da planta, por influenciar na

atividade de quinases, peroxidases, polifenoxidases e aumentar a produção de fitoalexinas.

Tabela 3. Concentração de fenólicos individuais (mg/L) e capacidade antioxidante para mosto e vinhos produzidos com uvas controle e uvas com diferentes doses de metassulfato de sódio e cloreto de cálcio safra 2017.

	<i>Metassulfato de sódio</i>				<i>Cloreto de cálcio</i>			
	Si Controle	Si 4	Si 8	Si 12	CaControle	Ca 5	Ca 10	Ca 15
<i>Mosto(Safra 2017)</i>								
<i>Ácidos hidroxibenzoicos (mg/L)</i>								
Gálico	0.39±0.01 ^a	0.46±0.02 ^b	0.49±0.00 ^c	0.48±0.00 ^b	0.39±0.01 ^a	0.41±0.00 ^b	0.42±0.02 ^b	0.51±0.01 ^c
Protocateico	0.17±0.01	nd	nd	nd	0.17±0.01	nd	nd	nd
Vanílico	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sirínico	0.16±0.00 ^c	0.13±0.00 ^b	0.13±0.00 ^b	0.12±0.00 ^a	0.16±0.00 ^c	0.17±0.01 ^b	0.17±0.01 ^b	0.14±0.01 ^a
Elágico	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<i>Ácidos Hidroxicinâmicos (mg/L)</i>								
<i>trans</i> -caftarico	13.55±0.03 ^a	18.57±0.01 ^c	19.51±0.08 ^d	15.95±0.04 ^b	13.55±0.03 ^a	14.52±0.00 ^b	14.52±0.05 ^b	15.55±0.00 ^c
Caféico	0.39±0.01 ^a	0.46±0.02 ^b	0.49±0.00 ^c	0.48±0.00 ^b	0.39±0.01 ^a	0.41±0.00 ^b	0.42±0.02 ^b	0.51±0.01 ^c
<i>p</i> -cumárico	0.05±0.00 ^a	0.12±0.01 ^d	0.07±0.00 ^b	0.08±0.00 ^c	0.05±0.00 ^b	0.05±0.00 ^b	0.04±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a
Ferúlico	0.28±0.01 ^b	nd	0.25±0.01 ^a	0.26±0.01 ^a	0.28±0.01 ^{ab}	0.26±0.03 ^a	0.28±0.00 ^{ab}	0.27±0.01 ^a
<i>Flavanóis(mg/L)</i>								
(+)-Catequina	2.07±0.00 ^a	2.78±0.11 ^b	3.26±0.03 ^c	2.61±0.06 ^b	2.07±0.00 ^a	2.60±0.29 ^c	2.41±0.09 ^b	3.07±0.00 ^d
(-)-Epicatequina	0.86±0.03 ^a	1.11±0.00 ^c	1.42±0.00 ^d	1.06±0.03 ^b	0.86±0.03 ^a	0.89±0.01 ^a	0.93±0.04 ^b	1.03±0.19 ^b
<i>Flavonóis(mg/L)</i>								
Miricetina	0.36±0.00 ^c	nd	0.12±0.00 ^b	0.07±0.00 ^a	0.36±0.00 ^c	0.25±0.00 ^b	0.13±0.04 ^a	nd
Quercetina	0.38±0.02 ^a	nd	nd	0.36±0.01 ^a	0.38±0.02 ^a	0.40±0.01 ^a	0.38±0.01 ^a	0.36±0.01 ^a
Campferol	2.16±0.01	nd	nd	nd	2.16±0.01 ^a	2.14±0.01 ^a	2.21±0.05 ^b	2.32±0.02 ^c
<i>Outros(mg/L)</i>								
Tirosol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<i>trans</i> -resveratrol	0.64±0.00 ^a	0.81±0.02 ^c	0.82±0.00 ^c	0.72±0.00 ^b	0.64±0.00 ^a	0.81±0.02 ^b	0.82±0.00 ^b	0.89±0.00 ^c
<i>Espectrofotometria</i>								
FC	238.21±5.32 ^a	263.48±4.62 ^b	281.65±3.86 ^c	263.03±4.43 ^b	238.21±5.32 ^a	235.99±0.44 ^a	239.10±8.86 ^a	263.92±4.18 ^b
FT	9.73±0.27 ^c	8.70±0.02 ^a	12.86±0.36 ^d	9.07±0.14 ^b	9.73±0.27 ^b	9.25±0.11 ^a	11.05±0.14 ^c	11.07±0.02 ^c
<i>o</i> -D	38.85±0.41 ^b	42.93±0.41 ^c	53.13±1.63 ^d	34.77±1.12 ^a	38.85±0.41 ^a	44.97±0.82 ^b	51.50±3.26 ^c	50.28±0.41 ^c
IE	0.40±0.01 ^b	0.23±0.00 ^a	0.56±0.02 ^c	0.55±0.01 ^c	0.40±0.01 ^b	0.32±0.00 ^a	0.47±0.06 ^c	0.45±0.00 ^c
ABTS	458.35±8.94 ^a	543.52±4.90 ^b	697.00±4.41 ^d	615.01±2.68 ^c	458.35±8.94 ^a	555.21±5.46 ^c	498.76±9.81 ^b	571.26±10.10 ^d

	<i>Metassilicato de sódio</i>				<i>Cloreto de cálcio</i>			
	Si Controle	Si 4	Si 8	Si 12	CaControle	Ca 5	Ca 10	Ca 15
<i>Vinho (Safra 2017)</i>								
<i>Ácidos hidroxibenzoicos (mg/L)</i>								
Gálico	3.17±0.02 ^a	3.15±0.00 ^a	3.36±0.05 ^c	3.24±0.03 ^b	3.17±0.01 ^a	3.25±0.00 ^b	3.29±0.01 ^c	3.32±0.02 ^d
Protocateico	0.31±0.00 ^a	0.39±0.00 ^b	0.36±0.02 ^b	0.38±0.05 ^b	0.31±0.00 ^a	0.35±0.00 ^b	0.25±0.01 ^b	0.28±0.02 ^c
Vanílico	0.01±0.00 ^a	0.11±0.01 ^c	0.02±0.00 ^b	0.18±0.05 ^d	0.01±0.00 ^a	nd	0.05±0.01 ^b	0.18±0.02 ^c
Siríngico	0.10±0.01 ^a	0.28±0.00 ^d	0.16±0.00 ^c	0.12±0.00 ^b	0.10±0.01 ^a	0.10±0.01 ^a	0.12±0.00 ^b	0.10±0.00 ^a
Elágico	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<i>Ácidos Hidroxicinâmicos (mg/L)</i>								
<i>trans</i> -caftárico	2.64±0.11 ^a	6.12±0.03 ^d	4.02±0.32 ^b	4.94±0.22 ^c	2.33±0.05 ^a	2.64±0.11 ^b	3.63±0.01 ^c	5.55±0.58 ^d
Cafêico	1.05±0.01 ^a	1.19±0.00 ^c	1.16±0.01 ^b	1.22±0.00 ^d	1.05±0.01 ^a	nd	1.11±0.01 ^b	1.25±0.02 ^c
<i>p</i> -cumárico	0.04±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a	0.05±0.01 ^{ab}	0.05±0.00 ^b
Ferúlico	0.23±0.01 ^a	0.23±0.01 ^a	0.24±0.00 ^a	0.23±0.01 ^a	0.23±0.01 ^a	0.24±0.00 ^a	0.24±0.00 ^a	0.24±0.00 ^a
<i>Flavanóis(mg/L)</i>								
(+)-Catequina	2.13±0.01 ^a	4.15±0.01 ^c	2.83±0.41 ^b	2.22±0.16 ^a	2.13±0.01 ^a	2.65±0.32 ^{bc}	2.42±0.10 ^b	2.87±0.06 ^c
(-)-Epicatequina	2.75±0.23 ^a	3.81±0.00 ^c	4.40±0.00 ^d	3.69±0.08 ^b	2.75±0.23 ^c	2.30±0.04 ^a	2.41±0.02 ^b	3.97±0.11 ^d
<i>Flavonóis(mg/L)</i>								
Miricetina	nd	0.04±0.00 ^b	0.04±0.01 ^b	0.01±0.00 ^a	nd	nd	nd	0.03±0.00
Quercetina	0.94±0.01 ^c	0.79±0.00 ^a	0.84±0.01 ^b	0.82±0.02 ^b	0.94±0.01 ^c	0.74±0.00 ^a	0.76±0.00 ^b	0.76±0.01 ^b
Campferol	2.17±0.04 ^b	2.09±0.00 ^a	nd	2.09±0.02 ^a	2.17±0.04 ^b	2.09±0.00 ^a	2.11±0.02 ^a	2.09±0.02 ^a
<i>Outros(mg/L)</i>								
Tirosol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<i>trans</i> -resveratrol	1.65±0.00 ^a	1.91±0.00 ^c	1.95±0.00 ^d	1.81±0.00 ^b	1.65±0.00 ^a	1.81±0.00 ^b	1.81±0.03 ^b	1.84±0.00 ^b
<i>Espectrofotometria</i>								
FC	372.52±1.77 ^a	585.81±5.98 ^b	603.55±0.87 ^d	594.68±0.89 ^c	372.52±1.77 ^b	553.01±12.28 ^a	573.40±4.43 ^b	599.11±14.18 ^c
FT	3.32±0.04 ^a	5.45±0.09 ^b	5.00±0.08 ^b	5.41±0.40 ^b	3.32±0.04 ^b	4.27±0.63 ^c	2.59±0.23 ^a	4.63±0.18 ^c
<i>o</i> -D	29.55±4.90 ^a	39.34±1.63 ^c	45.87±0.82 ^d	32.81±1.06 ^b	29.55±4.90 ^a	36.08±3.26 ^c	31.18±3.26 ^b	47.50±3.26 ^d
IE	0.13±0.00 ^c	0.14±0.00 ^b	0.11±0.00 ^a	0.14±0.00 ^b	0.13±0.01 ^b	0.18±0.00 ^d	0.10±0.00 ^b	0.09±0.00 ^a
ABTS	1117.55±10.69 ^a	1304.63±17.91 ^b	1320.63±15.19 ^b	1358.44±21.68 ^b	1117.55±10.69 ^a	1353.52±12.96 ^b	1300.53±14.67 ^b	1332.27± 24.43 ^b

Os resultados são expressos como média ± desvio padrão (n = 3). Letras diferentes na mesma linha entre as amostras do mesmo tratamento representam diferença significativa (p≤0,05). Controle: aplicação de água. Ca 5 g/L: aplicação 5 g/L de cloreto de cálcio. Ca 10 g/L: aplicação 10 g/L de cloreto de cálcio. Ca 1,5%: aplicação 1,5% de cloreto de cálcio. Si 4 g/L: aplicação de metassilicato de sódio a 4 g/L. Si 8 g/L: aplicação metassilicato de sódio a 8 g/L. Si 12 g/L: aplicação de metassilicato de sódio a 12 g/L. nd = não detectado. FC: Estimativa de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico). FT: flavanóis totais (mg/L catequina). *o*-D: *o*-difenois (mg/L catequina). ABTS: capacidade antioxidante (µmol TEAC/L). IE: índice de escurecimento.

Tabela 4. Concentração de fenólicos individuais (mg/L) e capacidade antioxidante para mosto e vinhos produzidos com uvas controle e uvas com diferentes doses de metassilicato de sódio e cloreto de cálcio safra 2018

	<i>Metassilicato de sódio</i>				<i>Cloreto de cálcio</i>			
	Si Controle	Si 4	Si 8	Si 12	CaControle	Ca 5	Ca 10	Ca 15
<i>Mostos</i>								
<i>Ácidos hidroxibenzóicos (mg/L)</i>								
Gálico	1.09±0.01 ^a	1.14±0.00 ^b	1.08±0.00 ^a	1.09±0.00 ^a	1.09±0.01 ^a	1.16±0.02 ^b	1.14±0.00 ^b	1.11±0.04 ^{ab}
Protocateico	0.23±0.01 ^a	0.30±0.02 ^b	0.34±0.00 ^c	0.34±0.02 ^{bc}	0.23±0.01 ^a	0.26±0.03 ^a	nd	0.34±0.00 ^b
Vanílico	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Siríngico	0.15±0.00 ^a	0.15±0.00 ^a	0.16±0.01 ^a	0.15±0.00 ^a	0.15±0.00 ^b	0.15±0.00 ^b	0.13±0.00 ^a	0.20±0.01 ^c
Elágico	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<i>Ácidos Hidroxicinâmicos (mg/L)</i>								
<i>trans</i> -caftárico	35.79±0.24 ^a	44.31±0.18 ^d	44.83±0.27 ^c	43.23±0.51 ^b	35.79±0.24 ^a	41.58±0.09 ^c	36.97±0.02 ^b	52.43±0.23 ^d
Caféico	1.15±0.01 ^a	1.86±0.01 ^c	1.71±0.05 ^b	1.70±0.01 ^b	1.15±0.01 ^a	1.72±0.01 ^c	1.51±0.03 ^b	2.63±0.02 ^d
<i>p</i> -cumárico	0.04±0.00 ^a	0.14±0.00 ^b	0.04±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a	0.07±0.02 ^b	0.05±0.00 ^b	0.05±0.01 ^{ab}
Ferúlico	0.23±0.01 ^a	0.30±0.02 ^b	0.34±0.00 ^c	0.34±0.02 ^{bc}	0.23±0.01 ^a	0.26±0.03 ^a	nd	0.34±0.00 ^b
<i>Flavanóis(mg/L)</i>								
(+)-Catequina	4.69±0.09 ^a	8.69±0.99 ^c	6.32±0.12 ^b	6.51±0.13 ^b	4.69±0.09 ^a	6.36±0.66 ^c	5.63±0.09 ^b	10.58±0.00 ^d
(-)-Epicatequina	1.53±0.02 ^a	1.62±0.04 ^b	1.73±0.02 ^c	1.64±0.02 ^b	1.53±0.02 ^a	1.87±0.00 ^c	1.74±0.01 ^b	2.31±0.23 ^d
<i>Flavonóis(mg/L)</i>								
Miricetina	0.15±0.02 ^a	0.88±0.01 ^d	0.67±0.02 ^b	0.71±0.00 ^c	0.15±0.02 ^a	0.03±0.00 ^a	0.79±0.01 ^c	0.83±0.18 ^c
Quercetina	0.51±0.04 ^c	0.39±0.01 ^a	0.40±0.00 ^a	0.41±0.01 ^b	0.51±0.04 ^c	0.38±0.00 ^a	0.44±0.00 ^b	0.51±0.05 ^c
Campferol	2.24±0.08 ^{ab}	2.32±0.01 ^b	2.36±0.02 ^c	2.18±0.06 ^a	2.24±0.08 ^b	2.48±0.01 ^c	2.12±0.00 ^a	2.21±0.01 ^b
<i>Outros(mg/L)</i>								
Tirosol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<i>trans</i> -resveratrol	0.54±0.00 ^a	0.72±0.00 ^b	0.79±0.00 ^d	0.75±0.01 ^c	0.54±0.00 ^a	0.71±0.00 ^b	0.71±0.00 ^b	0.78±0.00 ^c
<i>Espectrofotometria</i>								
FC	305.14±16.40 ^a	567.55±26.79 ^c	501.06±22.36 ^b	548.05±18.17 ^c	305.14±16.40 ^a	347.70±19.95 ^b	552.93±3.55 ^c	604.79±20.98 ^d
FT	48.86±0.64 ^a	58.93±0.75 ^c	54.20±0.11 ^b	49.57±1.20 ^a	48.86±0.64 ^a	50.86±0.64 ^b	55.95±0.45 ^c	64.36±0.09 ^d
<i>o</i> -D	4.13±0.57 ^b	3.89±0.25 ^b	1.83±0.33 ^a	1.54±0.00 ^a	4.13±0.57 ^b	3.95±0.29 ^b	3.97±0.05 ^b	2.81±0.33 ^a
IE	2.21±0.01 ^a	2.20±0.00 ^a	2.23±0.01 ^b	2.21±0.01 ^a	2.21±0.01 ^a	2.23±0.01 ^a	2.23±0.02 ^a	2.28±0.02 ^b
ABTS	634.36±16.95 ^a	859.04±29.58 ^c	832.04±31.52 ^c	730.95±25.88 ^b	634.36±16.95 ^a	780.14±13.68 ^c	744.41±25.18 ^b	884.97±8.29 ^d

	<i>Metassilicato de sódio</i>				<i>Cloreto de cálcio</i>			
	Controle	Si 0.4%	Si 0.8%	Si 1.2%	Controle	Ca 0.5%	Ca 1.0%	Ca 1.5%
Vinhos								
<i>Ácidos hidroxibenzoicos (mg/L)</i>								
Gálico	3.21±0.02 ^a	3.57±0.00 ^d	3.38±0.01 ^b	3.43±0.00 ^c	3.21±0.02 ^a	3.21±0.03 ^a	3.37±0.00 ^b	3.98±0.00 ^c
Protocateico	1.93±0.07 ^d	1.71±0.01 ^c	0.32±0.00 ^a	1.41±0.00 ^b	1.93±0.07 ^c	1.69±0.00 ^c	1.59±0.00 ^b	1.43±0.00 ^a
Vanílico	0.69±0.02 ^b	1.22±0.00 ^c	0.04±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a	0.69±0.02 ^a	1.13±0.05 ^c	1.04±0.00 ^b	1.20±0.01 ^d
Siríngico	0.38±0.01 ^c	0.29±0.00 ^a	0.39±0.00 ^b	0.62±0.00 ^d	0.38±0.01 ^d	0.20±0.01 ^c	0.17±0.00 ^b	0.13±0.00 ^a
Elágico	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<i>Ácidos Hidroxicinâmicos (mg/L)</i>								
<i>trans</i> -caftárico	17.49±0.07 ^a	37.70±0.63 ^d	31.52±0.21 ^b	32.89±0.23 ^c	17.49±0.07 ^a	23.59±0.29 ^b	25.58±0.20 ^c	27.56±0.01 ^d
Cafêico	1.95±0.02 ^a	2.28±0.01 ^d	2.11±0.01 ^c	2.08±0.01 ^b	1.95±0.02 ^a	2.04±0.01 ^b	2.26±0.00 ^c	2.32±0.03 ^d
<i>p</i> -cumárico	0.06±0.00 ^b	0.05±0.00 ^b	0.04±0.00 ^a	0.05±0.00 ^b	0.06±0.00 ^c	0.05±0.00 ^a	0.05±0.00 ^a	0.05±0.00 ^a
Ferúlico	0.36±0.00 ^b	0.38±0.00 ^c	0.34±0.01 ^a	0.40±0.00 ^d	0.36±0.00 ^b	0.35±0.00 ^a	0.35±0.00 ^a	0.58±0.01 ^c
<i>Flavanóis(mg/L)</i>								
(+)-Catequina	3.38±0.49 ^a	4.64±0.06 ^c	3.53±0.15 ^b	5.48±0.30 ^d	3.38±0.49 ^a	3.78±0.17 ^a	4.08±0.19 ^b	7.21±0.22 ^c
(-)-Epicatequina	2.85±0.01 ^a	6.49±0.08 ^d	3.33±0.05 ^b	5.15±0.08 ^c	2.85±0.01 ^a	5.14±0.02 ^c	3.22±0.02 ^b	7.89±0.50 ^d
<i>Flavonóis(mg/L)</i>								
Miricetina	0.78±0.02 ^b	0.85±0.07 ^c	0.71±0.05 ^a	0.81±0.03 ^c	0.78±0.02 ^b	0.77±0.04 ^b	0.79±0.04 ^b	0.59±0.00 ^a
Quercetina	1.39±0.00 ^c	1.38±0.01 ^{ab}	1.37±0.00 ^a	1.38±0.00 ^b	1.39±0.00 ^b	1.52±0.08 ^d	1.36±0.00 ^a	1.41±0.00 ^c
Campferol	2.26±0.00 ^a	2.49±0.01 ^c	2.28±0.01 ^b	2.43±0.00 ^d	2.26±0.00 ^b	2.30±0.02 ^c	2.22±0.00 ^a	2.62±0.00 ^d
<i>Outros(mg/L)</i>								
Tirosol	11.66±1.26 ^d	9.81±0.13 ^c	7.76±0.48 ^b	4.46±0.87 ^a	11.66±1.26 ^d	2.06±0.00 ^a	2.44±0.00 ^c	2.38±0.00 ^b
<i>trans</i> -resveratrol	1.01±0.01 ^a	1.31±0.00 ^c	1.32±0.02 ^c	1.18±0.00 ^b	1.01±0.01 ^a	1.33±0.00 ^c	1.27±0.00 ^b	1.39±0.00 ^d
<i>Espectrofotometria</i>								
FC	461.97±3.55 ^a	612.50±10.64 ^d	577.93±1.77 ^b	586.35±13.74 ^c	461.97±3.55 ^a	572.16±2.22 ^c	566.40±0.00 ^b	595.21±9.31 ^d
FT	2.82±0.00 ^a	6.82±0.05 ^d	4.57±0.02 ^b	5.93±0.07 ^c	2.82±0.00 ^a	4.64±0.09 ^b	5.61±0.07 ^c	6.45±0.14 ^d
<i>o</i> -D	0.69±0.03 ^a	1.34±0.03 ^d	0.98±0.03 ^b	1.19±0.02 ^c	0.69±0.03 ^a	0.95±0.03 ^b	1.02±0.00 ^c	1.13±0.08 ^d
IE	0.06±0.00 ^d	0.04±0.00 ^c	0.01±0.00 ^a	0.03±0.00 ^b	0.06±0.00 ^b	0.04±0.00 ^a	0.04±0.01 ^{ab}	0.06±0.01 ^b
ABTS	1061.13±6.15 ^a	1136.76±4.65 ^c	1177.15±28.93 ^b	1164.66±31.12 ^b	1061.13±6.15 ^a	1129.25±9.75 ^c	1188.37±5.39 ^b	1168.58±14.88 ^d

Os resultados são expressos como média ± desvio padrão (n = 3). Letras diferentes na mesma linha entre as amostras do mesmo tratamento representam diferença significativa (p≤0,05). Controle: aplicação de água. Ca 5 g/L: aplicação 5 g/L de cloreto de cálcio. Ca 10 g/L: aplicação 10 g/L de cloreto de cálcio. Ca 1,5%: aplicação 1,5% de cloreto de cálcio. Si 4 g/L: aplicação de metassilicato de sódio a 4 g/L. Si 8 g/L: aplicação metassilicato de sódio a 8 g/L. Si 12 g/L: aplicação de metassilicato de sódio a 12 g/L. nd = não detectado. FC: Estimativa de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico). FT: flavanóis totais (mg/L catequina). *o*-D: *o*-difenois (mg/L catequina). ABTS: capacidade antioxidante (μmol TEAC/L). IE: índice de escurecimento.

O tratamento com cloreto de cálcio influenciou significativamente a concentração de fenólicos totais nas amostras, o tratamento Ca 1.5% apresentou a maior concentração para capacidade de redução de Folin-Ciocalteu e capacidade antioxidante. A aplicação de cálcio induz um aumento do teor de polissacarídeos na parede celular do fruto, diminuindo a permeabilidade da membrana, o que acarreta na maior resistência da parede e da membrana celular resultando na prevenção da oxidação das substâncias fenólicas (VICENTE *et al.*, 2007).

O perfil fenólico individual dos mostos e vinhos provenientes das uvas submetidas ao tratamento com silício e cálcio foi analisado (Tabela 3). Entre os ácidos fenólicos destacam-se os derivados do ácido hidroxicinâmico que apresentaram maiores concentrações nos mostos e vinhos provenientes da aplicação exógena dos sais inorgânicos quando comparado ao controle. Os tratamentos com aplicação Si 0.4%, Si 0.8% e Ca 1.5% obtiveram resultados significativamente maiores para esta classe de substâncias. Estes resultados reforçam a hipótese que a aplicação destes fertilizantes naturais em diferentes fases fenológicas influencia na composição fenólica do mosto, pois segundo Teixeira *et al.* (2013) a síntese dos ácidos fenólicos na videira ocorre antes da mudança da cor da baga. Os vinhos provenientes das uvas tratadas com silício e cálcio apresentaram diferença significativa na composição de ácidos fenólicos, nas duas safras avaliadas. Além dos ácidos *trans*-caftárico e cafeico, os vinhos apresentaram elevada concentração de ácido gálico, significativamente influenciada pela aplicação exógena dos sais quando comparado ao controle.

Os tratamentos das uvas com sais inorgânicos também influenciaram a composição de flavonoides nos mostos e vinhos. Destaca-se a concentração de epicatequina e catequina nas uvas com aplicação de sais inorgânicos que foram significativamente maiores que o controle. A aplicação de Si 0.4% e Si 0.8% resultaram em maiores teores destas substâncias sendo que o silício apresentou efeitos significativos no aumento da concentração de flavonoides. Nas amostras com aplicação de cálcio destacou-se o tratamento Ca 1.5% que resultou em maiores valores de catequina e epicatequina. O cálcio é um importante mensageiro na transmissão de sinais de desenvolvimento, ambientais e hormonais que regulam o crescimento e desenvolvimento das plantas, sugerindo assim influenciar na síntese dos flavonoides (DeFalco *et al.*, 2009).

Observou-se que a concentração de quercetina foi menor em amostras com tratamento de silício em comparação ao controle. Estudos em rosas demonstraram uma diminuição na concentração de flavonóis após a adubação com silício nas roseiras, sugerindo que este resultado seja uma influência direta do tratamento (SHETTY *et al.*, 2011).

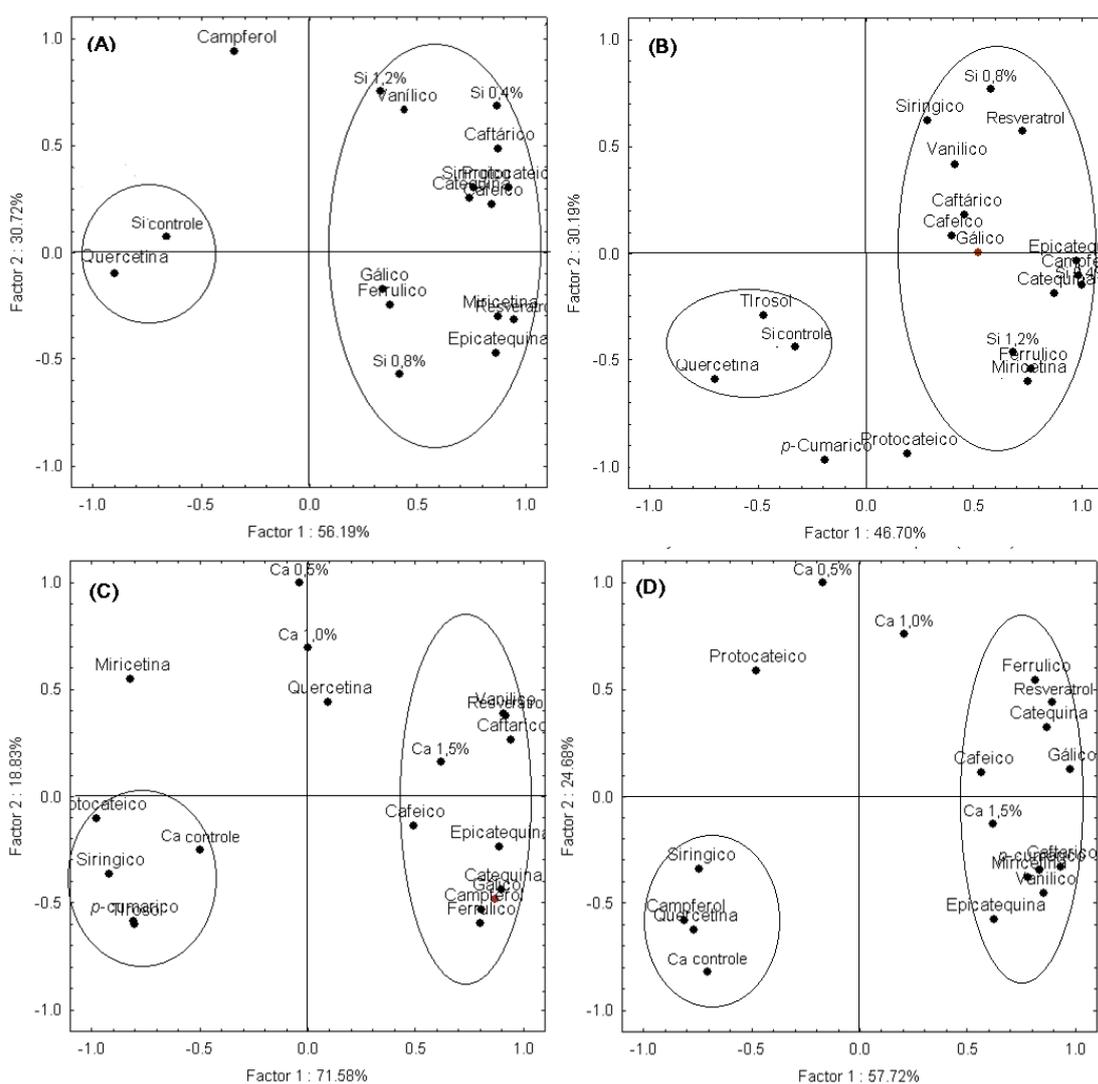
A concentração de *trans*-resveratrol, um importante antioxidante, foi influenciada significativamente pela aplicação exógena dos sais inorgânicos (Tabela 3). A concentração desta fitoalexina foi maior no mosto das uvas submetidas ao tratamento de silício e cálcio em relação ao controle, nas duas safras avaliadas. Rodrigues *et al.* (2004) em estudo com arroz, sugerem que o silício desempenha um papel ativo na resposta de defesa da planta, além da formação de uma barreira física, como sugerido anteriormente. Pesquisadores observaram que a aplicação de nitrato de cálcio em uvas estimulou o acúmulo de fitoalexinas, indicando que o fluxo de íons de cálcio desempenharam um papel de elicitor na resposta de defesa da planta (POINSSOT *et al.*, 2003). Dado que as fitoalexinas de *Vitaceae* são importantes na resistência a doenças e possuem propriedades terapêuticas, especialmente o resveratrol (AHUJA; KISSEN; BONES, 2012), a aplicação de nutrientes exógenos que enriqueçam a concentração destas substâncias, tendem a aumentar a resistência dos frutos ao ataque de patógenos e agregar valor aos frutos e produtos derivados do mesmo.

A análise de componentes principais foi realizada para obter informações adicionais sobre a influência da aplicação de diferentes concentrações de fertilizantes naturais no perfil fenólico dos vinhos Sauvignon Blanc, em duas safras consecutivas. (Figura 3). As PCAs foram realizadas utilizando duas componentes principais (PC1 × PC2) que explicaram aproximadamente 87% (A), 77% (B), 90% (C) e 82% (D) da variabilidade total dos dados.

Os vinhos derivados de uvas com diferentes concentrações de silício (Figura 3A e B) apresentaram forte correlação positiva com a maioria das substâncias fenólicas quantificados neste estudo, enquanto os vinhos das amostras controle foram fortemente correlacionados com a quercetina nas duas safras avaliadas. Em relação aos vinhos oriundos de uvas com aplicação de cálcio (Figura 3C e D) foi possível observar que as amostras Ca 1.5% apresentaram forte correlação com a maioria das substâncias fenólicas, o que não foi observado para os vinhos elaborados com as uvas submetidas aos tratamentos com cloreto de cálcio 5 g/L e 10 g/L. Estes resultados sugerem que o perfil

fenólico determinado neste estudo diferenciou as amostras de vinhos Sauvignon Blanc elaborados com uvas tratadas com diferentes sais inorgânicos, indicando que cada tratamento realizado na uva conferiu características químicas particulares aos vinhos nas duas safras avaliadas.

Figura 3. Análise dos componentes principais do perfil fenólico do vinho proveniente das uvas com aplicação de silício, safras 2017 (A) e 2018 (B) e cálcio, safras (C) e (D) Si controle, amostra de controle de silício; Si 0,4%, aplicação de metassilicato de sódio a 4 g/L; Si 0,8 %, aplicação de metassilicato de sódio a 8 g/L; Si1,2 %, aplicação de metassilicato de sódio a 12 g/L; Ca Controle, amostra de controle de cálcio; Ca 0,5 %, aplicação de 5 g/L de cloreto de cálcio; Ca 1,0 %, aplicação de 10 g/L de cloreto de cálcio; Ca 1,5%, aplicação de 1,5 g/L de cloreto de cálcio.



Fonte: Próprio autor.

4 CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo demonstram que a produção nos vinhedos foi significativamente influenciada pelo tipo e concentração de fertilizante natural aplicado. Todas as amostras tratadas com fertilizantes naturais apresentaram parâmetros físico-químicos de acordo com a legislação vigente. A aplicação destes fertilizantes proporcionaram um aumento da produtividade no vinhedo, aliando produção e qualidade.

Em relação a concentração de fenólicos, os resultados obtidos com a aplicação de 0.4% e 0.8% de silício e 1.5% de cálcio nas uvas conferiu maior teor de polifenóis que as demais amostras, com destaque para a concentração de ácidos fenólicos como o *trans*-caftárico e gálico e de fitoalexinas como o *trans*-resveratrol. Além disto, também foi observada maior capacidade antioxidante nestas amostras, o qual é muito importante para a resistência a patógenos na videira e propriedades bioativas benéficas à saúde relacionadas ao consume de vinhos. Destaca-se que nas duas safras avaliadas, a aplicação exógena de sais inorgânicos no cacho da uva apresentou-se como uma alternativa para aumentar o rendimento da planta sem prejudicar as características fitoquímicas da uva e do vinho.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As composições fenólicas e elementar foram determinadas em cascas, polpas e sementes de uvas Goethe, Concord, Isabel Precoce, Grano d'Oro, Bordô e Niágara Branca. Além do perfil fenólico, de macro e microelementos, e da capacidade antioxidante *in vitro*, este trabalho demonstrou pela primeira vez a bioacessibilidade destas substâncias na uva Bordô e Niágara e suas constituintes (casca, polpa e semente). Foi evidenciado que a aplicação de diferentes concentrações de metassilicato de sódio e cloreto de cálcio, na uva Sauvignon Blanc durante a maturação, influencia a produtividade dos vinhedos, composição fenólica e capacidade antioxidante dos mostos e vinhos.

Considerando o consumo de uvas e seus derivados, os benefícios à saúde são tradicionalmente atribuídos as variedades de uvas viníferas. Entretanto, foi evidenciado a diversificada composição fenólica e elementar das diferentes variedades. As sementes da uva foram principalmente caracterizadas quanto a flavanóis, enquanto as cascas foram caracterizadas por derivados dos ácidos hidroxicinâmicos e hidroxibenzóico. As sementes apresentaram uma maior concentração fenólica e uma alta capacidade antioxidante, obtendo uma correlação significativa e positiva entre a concentração destas substâncias e seu potencial bioativo.

Além disso, a bioacessibilidade das substâncias fenólicas e elementar das uvas Bordô e Niágara Branca, e seus constituintes, indicaram uma contribuição diferenciada das frações bioacessíveis para o potencial bioativo e nutricional das uvas. Essa abordagem combinada apresentou variações significativas nos níveis de bioativos e micronutrientes da casca, polpa e sementes. A concentração de grande parte das substâncias, antocianinas, flavanóis, flavonóis, ácidos hidroxibenzóico e hidroxicinâmico, macro e microelementos e o potencial antioxidante em amostras digeridas foram mantidos após a passagem gastrointestinal, sugerindo alta bioacessibilidade da maioria das substâncias fenólicas e sua disponibilidade para absorção intestinal.

A aplicação de diferentes concentrações de metassilicato de sódio e cloreto de cálcio nas uvas Sauvignon Blanc, durante a maturação, proporcionaram um aumento da produtividade no vinhedo, aliando produção e qualidade. Além disto, também foi observada uma influência sobre o perfil fenólico de mostos e vinhos e uma maior capacidade antioxidante nestas amostras, o qual é muito importante para a resistência a

patógenos na videira e propriedades bioativas benéficas à saúde relacionadas ao consumo de vinhos.

Assim este estudo proporcionou amplo conhecimento sobre o perfil fenólico, elementar e potencial antioxidante de cascas, polpas e sementes de uvas, amplamente cultivadas na região Sul do Brasil e de grande expressividade na atividade vitícola. Além de proporcionar uma maior compreensão sobre a aplicação de sais inorgânicos na uva e seus efeitos na composição do mosto e vinho. Esses resultados são de grande importância para o setor vitivinícola brasileiro.

5 REFERÊNCIAS

- AHUJA, I.; KISSEN, R.; BONES, A. M. Phytoalexins in defense against pathogens. **Trends in Plant Science**, v. 17, n. 2, p. 73–90, 2012.
- ARNOUS, A.; MAKRIS, D. P.; KEFALAS, P. Correlation of Pigment and Flavanol Content with Antioxidant Properties in Selected Aged Regional Wines from Greece. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 15, n. 6, p. 655–665, 2002.
- BARKER, A.; PILBEAM, D. (EDS.). **Handbook of Plant Nutrition, Second Edition**. [s.l.] CRC Press, 2015.
- BÉLANGER, R. R.; BENHAMOU, N.; MENZIES, J. G. Cytological Evidence of an Active Role of Silicon in Wheat Resistance to Powdery Mildew (*Blumeria graminis* f. sp. tritici). **The American Phytopathological Society**, v. 93, n. 4, p. 402–410, 2003.
- BURIN, V. M. *et al.* 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.
- DAVARPANA, S. *et al.* Foliar calcium fertilization reduces fruit cracking in pomegranate (*Punica granatum* cv. Ardestani). **Scientia Horticulturae**, v. 230, p. 86–91, 2018.
- DEFALCO, T. A.; BENDER, K. W.; SNEDDEN, W. A. Breaking the code: Ca²⁺ sensors in plant signalling. **The Biochemical journal**, v. 425, n. 1, p. 27–40, 2009.
- DELIOPOULOS, T.; KETTLEWELL, P. S.; HARE, M. C. Fungal disease suppression by inorganic salts: A review. **Crop Protection**, v. 29, n. 10, p. 1059–1075, 2010.
- ESCOBAL, A. *et al.* 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.
- FAO, F. AND A. O. OF THE U. N. **Sustainable agriculture | Sustainable Development Goals** |. Disponível em: <http://www.fao.org/sustainable-development-goals/overview/fao-and-the-post-2015-development-agenda/sustainable-agriculture/en/>. Acesso em: 29 ago. 2019.
- FLANZY, M.; AUBERT, S. Evaluation des composés phénoliques des vins blancs. **Annal Technologie Agriculture**, v. 18, n. 1, p. 27–44, 1969.
- GOMES, T. M. *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.
- GRIS, E. F. *et al.* Proanthocyanidin profile and antioxidant capacity of Brazilian *Vitis vinifera* red wines. **Food Chemistry**, v. 126, n. 213, p. 220, 2011.

GRIS, E. F. *et al.* Phenolic profile and effect of regular consumption of Brazilian red wines on in vivo antioxidant activity. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 31, p. 31–40, 2013.

HUSSAIN, P. R. *et al.* Effect of post-harvest calcium chloride dip treatment and gamma irradiation on storage quality and shelf-life extension of Red delicious apple. **Journal of Food Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 415–426, 6 ago. 2012.

ISLAM, M. Z. *et al.* Combined Foliar Spray of Boron, Calcium, and Silicon can Influence Quality and Shelf Life of Cherry Tomato in Modified Atmosphere Packaging. **Protected Horticulture and Plant Factory**, v. 26, n. 4, p. 310–316, 2017.

JACKSON, D. I.; LOMBARD, P. B. **American journal of enology and viticulture**. American Society of Enologists, 1993. v. 44

KOTTEK, M. *et al.* **World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated**. v. 15, n. 3, p. 259–263, 2006.

LIANG, Y.; SUN, W. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: A review. **Environmental Pollution**, v. 147, n. 2, p. 422–428, 2007.

MENDOZA, L. *et al.* Characterization of extracts from winery by-products with antifungal activity against *Botrytis cinerea*. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 360–364, 2013.

OECD, O. FOR E. C. AND D. **Mainstreaming Biodiversity for Sustainable Development**. OECD, 2018.

OIV, I. O. OF V. AND W. **Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis**. In: 2018. ed. Bulgaria: v. 1p. 1–520.

PALLIOTTI, A. *et al.* Changes in vineyard establishment and canopy management urged by earlier climate-related grape ripening: A review. **Scientia Horticulturae**, v. 178, p. 43–54, 23 out. 2014.

POINSSOT, B. *et al.* The Endopolygalacturonase *Botrytis cinerea* Activates Grapevine Defense Reactions Unrelated to Its Enzymatic Activity. **Molecular Plant-Microbe Interactions**, v. 16, n. 6, p. 553–564, 20 jun. 2003.

RANJBAR, S.; RAHEMI, M.; RAMEZANIAN, A. Comparison of nano-calcium and calcium chloride spray on postharvest quality and cell wall enzymes activity in apple cv. Red Delicious. **Scientia Horticulturae**, v. 240, p. 57–64, 20 out. 2018.

RE, R. *et al.* Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9–10, p. 1231–1237, 1 maio 1999.

RODRIGUES, F. Á. *et al.* Silicon Enhances the Accumulation of Diterpenoid Phytoalexins in Rice: A Potential Mechanism for Blast Resistance. **Phytopathology**, v. 94, n. 2, p. 177–183, 5 fev. 2004.

SAVVAS, D.; NTATSI, G. Biostimulant activity of silicon in horticulture. **Scientia Horticulturae**, v. 196, p. 66–81, 30 nov. 2015.

SHETTY, R. *et al.* Silicon-induced changes in antifungal phenolic acids, flavonoids, and key phenylpropanoid pathway genes during the interaction between miniature roses and the biotrophic pathogen *Podosphaera pannosa*. **Plant physiology**, v. 157, n. 4, p. 2194–205, 1 dez. 2011.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of Total Phenolics With Phosphomolybdic. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.

TEIXEIRA, A. *et al.* Berry Phenolics of Grapevine under Challenging Environments. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 9, p. 18711–18739, 11 set. 2013.

TOALDO, I. M. *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.

TRIPATHI, D. K. *et al.* Impact of exogenous silicon addition on chromium uptake, growth, mineral elements, oxidative stress, antioxidant capacity, and leaf and root structures in rice seedlings exposed to hexavalent chromium. **Acta Physiologiae Plantarum**, v. 34, n. 1, p. 279–289, 6 jan. 2012.

VAN BOCKHAVEN, J.; DE VLEESSCHAUWER, D.; HÖFTE, M. Towards establishing broad-spectrum disease resistance in plants: silicon leads the way. **Journal of Experimental Botany**, v. 64, n. 5, p. 1281–1293, 1 mar. 2013.

VERMERRIS, W.; NICHOLSON, R. **Phenolic Compound Biochemistry**. 2009. v. 53

VICENTE, A. R. *et al.* The linkage between cell wall metabolism and fruit softening: looking to the future. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, n. 8, p. 1435–1448, 1 jun. 2007.

WEERAHEWA, D.; DAVID, D. Effect of silicon and potassium on tomato anthracnose and on the postharvest quality of tomato fruit (*Lycopersicon esculentum* Mill.). **Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka**, v. 43, n. 3, p. 273, 24 set. 2015.

XU, W. *et al.* Effect of calcium on strawberry fruit flavonoid pathway gene expression and anthocyanin accumulation. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 82, p. 289–298, 1 set. 2014.

YAKHIN, O. I. *et al.* Biostimulants in Plant Science: A Global Perspective. **Frontiers in plant science**, v. 7, p. 2049, 2016.

ZARZECKA, K. *et al.* The effect of herbicides and biostimulants on polyphenol content of potato (*Solanum tuberosum* L.) tubers and leaves. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, 2017.

ZHANG, G. *et al.* Stimulation of phenolic metabolism by silicon contributes to rice resistance to sheath blight. **Journal Plant Nutrition Soil Science**, v. 176, p. 118–124, 2013.

ZHANG, M.; LIANG, Y.; CHU, G. Applying silicate fertilizer increases both yield and quality of table grape (*Vitis vinifera* L.) grown on calcareous grey desert soil. **Scientia Horticulturae**, v. 225, p. 757–763, 2017.

ZHU, Z. *et al.* Silicon alleviates salt stress and increases antioxidant enzymes activity in leaves of salt-stressed cucumber (*Cucumis sativus* L.). **Plant Science**, v. 167, n. 3, p. 527–533, 2004.