



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**DE ALIMENTOS**

**DAYENE LOUYSE LÍRIO DANTAS**

**VINHOS VARIETAIS SYRAH E TEMPRANILLO DO VALE**  
**SUBMÉDIO DO SÃO FRANCISCO: PERFIL FENÓLICO,**  
**COMPOSIÇÃO DE MINERAIS E POTENCIAIS MARCADORES DE**  
**TIPICIDADE**

**JOÃO PESSOA**

**2023**

**DAYENE LOUYSE LÍRIO DANTAS**

**VINHOS VARIETAIS SYRAH E TEMPRANILLO DO VALE  
SUBMÉDIO DO SÃO FRANCISCO: ÊNFASE NO PERFIL FENÓLICO E  
COMPOSIÇÃO DE MINERAIS E POTENCIAIS MARCADORES DE  
TIPICIDADE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba em cumprimento dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

**Orientadora: Dra. Antônia Lúcia de Souza**

**Coorientador: Dr. Giuliano Elias Pereira**

**Segundo orientador: Dr. Marcos dos Santos Lima**

**JOÃO PESSOA**

**2023**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

D192v Dantas, Dayene Louyse Lírio.

Vinhos varietais Syrah e tempranillo do vale submédio do São Francisco : ênfase no perfil fenólico e composição de minerais e potenciais marcadores de tipicidade / Dayene Louyse Lírio Dantas. - João Pessoa, 2023.

102 f. : il.

Orientação: Antônia Lúcia de Souza, Marcos dos Santos Lima.

Coorientação: Giuliano Elias Pereira.

Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Vinicultura. 2. Vale - São Francisco. 3. Vinhos tropicais. 4. Vinhos tintos. I. Souza, Antonia Lúcia de. II. Lima, Marcos dos Santos. III. Pereira, Giuliano Elias. IV. Título.

UFPB/BC

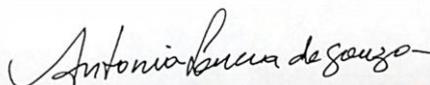
CDU 663.2(043)

**DAYENE LOUYSE LÍRIO DANTAS**

**VINHOS VARIETAIS SYRAH E TEMPRANILLO DO VALE SUBMÉDIO DO  
SÃO FRANCISCO: ÊNFASE NO PERFIL FENÓLICO E COMPOSIÇÃO DE  
MINERAIS E POTENCIAIS MARCADORES DE TIPICIDADE**

**Tese aprovada em 27 de março de 2023.**

**BANCA EXAMINADORA:**



---

**Profa. Dra. Antonia Lucia de Souza**  
PPGQ/CCEN/UFPB - (Presidente da Banca)



Prof. Luciana Leite de A. Lima Arruda  
SIAPE 1633668  
DTR | UFRPE

---

**Profa. Dra Luciana Leite de Andrade Lima Arruda**  
DTR/UFRPE - (Examinador Externo à Instituição)



---

**Profa. Dra. Neide Queiroz**  
PPGQ/CCEN/UFPB - (Examinador Externo ao Programa)



---

**Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva**  
PPGCTA/CT/UFPB - (Examinador Interno)

Documento assinado digitalmente  
 **FABIO ANDERSON PEREIRA DA SILVA**  
Data: 24/04/2023 09:02:55-0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

---

**Prof. Dr. Fabio Anderson Pereira da Silva**  
PPGCTA/CT/UFPB - (Examinador Interno)

*A pequena Dayene que assistia Globo Rural todos os domingos e  
sonhava em ser pesquisadora de alimentos.*

*Aos meus pais, José Denio e Jessenei Marta, por todo amor,  
apoio, carinho e compreensão.*

**dedico.**

## AGRADECIMENTOS

Ao finalizar este trabalho ressalto a frase “Ninguém faz pesquisa sozinho”. Assim, resta-me registrar meus sinceros agradecimentos àqueles que de várias formas contribuíram para que este trabalho se concretizasse.

A Deus, inteligência suprema do Universo, equilíbrio entre todas as forças da natureza, pois em Ele eu não estaria aqui e não seria capaz de compreender cada fase da vida.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento da minha bolsa de estudo bem como os auxílios financeiros destinados às pesquisas em campo.

A Universidade Federal da Paraíba e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela oportunidade de realização deste trabalho. Agradeço também a todo o corpo docente pelos diversos conhecimentos repassados.

Às vinícolas do Vale do Submédio São Francisco pelo provimento de todas as amostras de vinho utilizadas nessa pesquisa.

À minha orientadora, Dra. Antonia Lucia, por ter aceitado orientar este trabalho desafiador e por ter me dado confiança, autonomia e apoio no desenvolvimento de toda a pesquisa.

Ao meu co-orientador, Dr. Giuliano Pereira, pelo apoio imensurável desde o primeiro dia desta pesquisa e por não medir esforços para ir junto comigo nas vinícolas.

Ao meu segundo orientador, Dr. Marcos Lima, por ter aberto as portas do laboratório de água e bebidas do IF-sertão e ter me acolhido num momento tão difícil pós pandemia. Sua contribuição e dedicação foi essencial para a conclusão deste trabalho.

Aos examinadores da qualificação e da defesa, Profa. Dra. Josivanda, Prof. Dr. Fábio, Prof. Dr. Flávio, Profa. Dra. Neide e Profa. Dra. Luciana, agradeço pelas valiosas contribuições.

Aos meus colegas do NPE-LACOM, Priscila, Lucas, Érica, Juliana, Cris, agradeço de coração pela convivência harmoniosa e produtiva. Contar com a ajuda e companhia de vocês fez toda a diferença nessa minha jornada.

A minha amiga Sani, com quem compartilhei muitas manhãs e tardes no laboratório. Nossas conversas sobre assuntos científico-acadêmicos, séries, filmes, filosofia, entre outros,

deixaram a carga mais leve nessa reta final. Descobrir sua amizade foi uma feliz surpresa, sou grata a Deus por isso.

Aos técnicos do Lacom, Ginetton, Saulo e Fernando por toda ajuda. A dona Jô, que cuida de todos do laboratório como filhos.

Aos técnicos do LMCA-UFPB, Marcelo e Evandro, pela disponibilidade de realizar minhas análises de RMN.

Aas meninas do laboratório de bebidas do IF-Sertão de Petrolina, profa. Ana Júlia, Ana Beatriz e Tainara, que criaram uma força tarefa e me ajudaram a realizar tantas análises em apenas dois dias, muito obrigada!

A todos que, da maneira mais simples à mais complexa, contribuíram para a conclusão desta tese, meu muito obrigada!

Por fim, agradeço aos meus pais, Jessenei Marta e José Dênio, por nunca soltar minha mão em nenhum momento da minha vida; e por sempre me ensinarem a viver de forma digna e honesta. A minha irmã, Beatriz, que sempre torce por mim, me incentiva e comemora comigo todas as minhas conquistas. E ao meu namorado Tiago, por todo o apoio, carinho e paciência. O seu apoio e incentivo diários foram essenciais para que eu pudesse continuar acreditando no meu potencial.

## RESUMO

A região do submédio Vale do São Francisco (VSF), localizada entre os estados da Bahia e Pernambuco, destaca-se das demais regiões vinícolas do Brasil por apresentar uma vitivinicultura diferenciada como clima tropical semiárido, alto índice de insolação, baixo índice pluviométrico e água disponível para irrigação que permitem até duas safras por ano. Os vinhos elaborados das cultivares das *Vitis vinifera* Syrah e *Vitis vinifera* Tempranillo ocupam primeiro e segundo lugar, respectivamente, na produção de uvas tintas do VSF. Nesse sentido, este estudo teve como objetivo quantificar o perfil fenólico, de açúcares, de ácidos orgânicos e a capacidade antioxidante de vinhos comerciais Syrah e Tempranillo elaborados no VSF e compará-los com vinhos comerciais de vinícolas de países tais como África do Sul, Espanha, Chile e Austrália das mesmas cultivares. Em seguida, foram quantificados os minerais Potássio, Magnésio, Manganês, Cobre e Zinco por Espectrometria de Absorção Atômica, dos vinhos Syrah e Tempranillo elaborados de quatro vinícolas distintas do VSF, safras de 2014, 2016, 2017, 2018, 2019 e 2021. Além disso, foram identificados os compostos por meio da Ressonância Magnética Nuclear (RMN  $^1\text{H}$ ) a fim de obter uma impressão digital de vinhos tropicais. No total, 25 compostos fenólicos foram quantificados e classificados em grupos químicos em todos os vinhos (ácidos fenólicos, flavanonas, flavan-3-ols, flavonols, antocianinas e estilbenos). Entre estas, catequina, procianidinas B1 e B2, ácido láctico, e capacidade antioxidante foram destaques para vinhos tropicais do VSF quando comparados a vinhos de regiões temperadas, de acordo com a Análise de Componentes Principais (ACP). Os minerais quantificados nos vinhos apresentaram concentrações dentro limites aceitáveis, e a ordem de abundância dos elementos foi a mesma para todas as amostras:  $\text{K} > \text{Mg} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Zn}$ . Por RMN  $^1\text{H}$ , os principais constituintes identificados foram o glicerol e os ácidos láctico e succínico foram os principais constituintes das amostras de vinhos do VSF. O álcool 2,3-butanediol, importante nas propriedades aromáticas de vinhos, foi identificado em todas as amostras de Tempranillo e apenas na safra 2014 de Syrah. Neste contexto, os dados aqui relatados contribuem para o conhecimento da qualidade de vinhos tintos produzidos em regiões de clima tropical do Brasil, como o VSF, sendo os compostos fenólicos, capacidade antioxidante e alguns metabólitos possíveis marcadores de tipicidade, que podem ser úteis para o reconhecimento internacional de vinhos do IP-Vale Submédio do São Francisco.

**Palavras-chaves:** Vinhos tintos. *Vitis vinifera*. Origem Geográfica. Vinhos Tropicais. Marcadores de Tipicidade.

## ABSTRACT

The São Francisco Valley (SFV) sub medium region, located between the Brazilian states of Bahia and Pernambuco, stands out from other wine-growing regions in Brazil because it presents a differentiated viticulture as a semi-arid tropical climate, high insolation index, low rainfall index and water available for irrigation that allow up to two harvests per year. The wines made from the *Vitis vinifera* Syrah and *Vitis vinifera* Tempranillo cultivars occupy first and second place, respectively, in the production of red grapes in the SFV. In this sense, this study aimed to quantify the phenolic profile, sugars, organic acids and antioxidant capacity of commercial Syrah and Tempranillo wines made in the SFV and to compare them with commercial wines of the same cultivars from wineries of South Africa, Spain, Chile, and Australia. Then, the minerals Potassium, Magnesium, Manganese, Copper, and Zinc were quantified by Atomic Absorption Spectrometry from Syrah and Tempranillo wines made from four different wineries in the SFV and 2014, 2016, 2017, 2018, 2019, and 2021 vintages. In addition, compounds were identified by means of Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H}$  NMR) to obtain a fingerprint of tropical wines. In total, 25 phenolic compounds were quantified and classified into chemical groups in all wines (phenolic acids, flavanones, flavan-3-ols, flavonols, anthocyanins, and stilbenes). Among these, catechin, procyanidins B1 and B2, lactic acid, and antioxidant capacity were highlights for tropical SFV wines when compared to wines from temperate regions, according to Principal Component Analysis (PCA). The minerals quantified in the wines were in concentrations within acceptable limits, and the elements order of abundance was the same for all samples:  $\text{K} > \text{Mg} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Zn}$ . By  $^1\text{H}$  NMR, the main constituents of the SFV wine samples identified were glycerol, lactic and succinic acids. The alcohol 2,3-butanediol, important for the aromatic properties of wines, was identified in all Tempranillo samples and only in the 2014 vintage of Syrah. In this context, the data reported here contribute to the knowledge of the quality of red wines produced in tropical climate regions of Brazil, such as the SFV, with phenolic compounds, antioxidant capacity and some metabolites being possible markers of typicity, which can be useful for the international recognition of wines from the IP-São Francisco Valley sub medium region.

**Keywords:** Red wines. *Vitis vinifera*. Geographical origin. Tropical wines. Markers of typicity.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### ILUSTRAÇÕES DA TESE

<b>Figura 1</b> - Etapas do processo de elaboração do vinho tinto. ....	15
<b>Figura 2</b> - Principais regiões vinícolas do Vale Submédio do São Francisco. ....	24
<b>Figura 3</b> - Linha do tempo do processo de Indicação Geográfica de vinhos tropicais. ....	26
<b>Figura 4</b> - Cachos da uva Syrah. ....	28
<b>Figura 5</b> - Cachos da uva Tempranillo. ....	29
<b>Figura 6</b> - Principais compostos presentes na baga da uva. ....	31
<b>Figura 7</b> - Classificação dos principais grupos de compostos fenólicos presentes em uvas, sucos de uva e vinhos tintos. ....	34
<b>Figura 8</b> - Estrutura molecular dos compostos trans-resveratrol e cis-resveratrol. ....	39
<b>Figura 9</b> - Delineamento experimental do estudo. ....	45

### ILUSTRAÇÕES DO ARTIGO I

<b>Figure 1</b> - Principal component analysis of phenolic compounds, organic acids, sugars and antioxidant capacity in Syrah and Tempranillo ( <i>Vitis vinifera</i> L.) wines from San Francisco Valley and other regions of the world. ....	72
--	----

### ILUSTRAÇÕES DO ARTIGO II

<b>Figura 1</b> - Espectros de RMN de $^1\text{H}$ de vinhos Tempranillo e a atribuição dos sinais listados na Tabela 4. ....	85
<b>Figura 2</b> - Espectros de RMN de $^1\text{H}$ de vinhos Syrah e a atribuição dos sinais listados na Tabela 4. ....	86

## LISTA DE TABELAS

### TABELAS DA TESE

<b>Tabela 1</b> - Viticultura encontrada no Brasil, em função das condições climáticas. ....	22
<b>Tabela 2</b> - Estrutura molecular da antocianina e as principais encontradas nas uvas <i>Vitis vinífera</i> .....	36
<b>Tabela 3</b> - Principais flavanóis encontrados nas uvas <i>Vitis Vinifera</i> . ....	37
<b>Tabela 4</b> - Estrutura molecular dos flavonóis encontrados no vinho.....	38
<b>Tabela 5</b> - Especificações das amostras de acordo com o país, ano e cultivar. ....	46

### TABELAS DO ARTIGO I

<b>Table 1</b> - Organic acids and sugars content in ‘Syrah’ and ‘Tempranillo’ commercial red wines from San Francisco Valley and other of regions the world.....	66
<b>Table 2</b> - Phenolics acids and flavonone (mg/ L) of Syrah and Tempranillo commercial red wines from San Francisco Valley and other of regions the world.....	67
<b>Table 3</b> - Flavanols and flavonols (mg/L) content in ‘Syrah’ and ‘Tempranillo’ commercial red wines from San Francisco Valley and other of regions the world.....	68
<b>Table 4</b> - Anthocyanins, stilbenes and antioxidant capacity in ‘Syrah’ and ‘Tempranillo’ red wines from San Francisco Valley and other of regions the world.....	69
<b>Table 5</b> - Comparison (mean $\pm$ SD) between Syrah and Tempranillo red wines from San Francisco Valley-SFV and other of regions the world.....	70

### TABELAS DO ARTIGO II

<b>Tabela 1</b> - Descrição dos vinhos Syrah e Tempranillo do Vale Submédio do São Francisco analisados neste trabalho.....	76
<b>Tabela 2</b> - Resultados dos parâmetros obtidos de determinação dos minerais K Mg, Mn Cu e Zn nos vinhos Syrah e Tempranillo da AAS.....	77
<b>Tabela 3</b> - Concentração de minerais (mg/L), após três réplicas, em vinhos Syrah e Tempranillo do Vale do Submédio São Francisco.....	80
<b>Tabela 4</b> - Deslocamentos químicos de compostos presentes nos vinhos Syrah e Tempranillo do Vale Submédio do São Francisco usando RMN <sup>1</sup> H.....	82

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	14
2.1 O VINHO .....	14
2.2 VITIVINICULTURA.....	20
<b>2.2.1 Fatores climáticos na vitivinicultura</b> .....	21
2.3 CARACTERÍSTICAS DO VALE SUBMÉDIO DO SÃO FRANCISCO .....	23
2.4 CULTIVARES DE VIDEIRAS PARA ELABORAÇÃO DE VINHOS FINOS NO VALE DO SUBMÉDIO SÃO FRANCISCOANALISADAS .....	26
<b>2.4.1 Syrah (Shiraz)</b> .....	27
<b>2.4.2 Tempranillo</b> .....	29
2.5 CONSTITUINTES PRESENTES NA UVA E NO VINHO .....	30
<b>2.5.1 Açúcares e Álcool</b> .....	32
<b>2.5.2 Ácidos orgânicos</b> .....	33
<b>2.5.3 Compostos fenólicos</b> .....	33
<b>2.5.4 Elementos minerais</b> .....	40
2.6 INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA CARACTERIZAÇÃO DE VINHOS.....	40
<b>2.6.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência</b> .....	40
<b>2.6.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio</b> .....	41
<b>2.6.3 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)</b> .....	42
2.7 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS .....	43
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	45
3.1 DESENHO EXPERIMENTAL.....	45
<b>3.1.2 Amostras de vinhos tintos varietais comerciais</b> .....	46
3.2 MÉTODOS.....	47
<b>3.2.1 Determinação de ácido orgânicos, açúcares e compostos fenólicos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência/ DAD/RID</b> .....	47
<b>3.2.3 Avaliação da capacidade antioxidante dos vinhos</b> .....	48
<b>3.2.4 Identificação e quantificação de elementos minerais por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)</b> .....	49
<b>3.2.5 Identificação de compostos orgânicos por Espectroscopia de ressonância magnética nuclear</b> .....	49
3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	50
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	51
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	60
4.1 ARTIGO 1: “Chemometric analysis for authentication of ‘Syrah’ and ‘Tempranillo’ red wines of São Francisco Valley-Brazil compared to wines from other world regions by the molecular profile in HPLC.” .....	60

<b>4.2 ARTIGO 2: “Atomic absorption spectrometry (AAS) and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy in the evaluation of chemical constituents that determine the quality parameters of São Francisco Valley red wines.”</b> .....	60
<b>ARTIGO I</b> .....	61
<b>ARTIGO II</b> .....	73
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	95
<b>ANEXO A - Comprovante de submissão do artigo II</b> .....	96

## 1. INTRODUÇÃO

A vitivinicultura brasileira apresenta particularidades que despertam a curiosidade dos consumidores locais e inclusive por especialistas internacionais. Devido às condições edafoclimáticas de um país de dimensões continentais, com diversos ciclos de produção, épocas de colheita e variedades de uva adaptadas, entre outros aspectos, os produtos resultantes são distintos e atendem a diferentes focos de mercado (MELLO; MACHADO, 2022). Segundo a Organização Internacional de Vinha e Vinho, o Brasil está entre os principais países produtores de vinho, com marca de 3,2 milhões de litros por hectare (mhl) na produção de 2022, além de ocupar a 15ª posição no *ranking* de principais países consumidores de vinho em 2020, com 3,6 mhl (OIV, 2023).

O Brasil é o único país do mundo que apresenta vitivinicultura que se elabora três tipos de vinhos: nos estados do sul e sudeste, são produzidos os vinhos tradicionais, com uma poda e uma colheita por ano; no Vale do Submédio São Francisco (VSF), nordeste do Brasil, são produzidos os vinhos tropicais, com duas podas da videira e duas colheitas por ano, por escalonamento; e os vinhos de inverno nos estados do sudeste, centro-oeste e nordeste do Brasil (Chapada Diamantina-BA), elaborados em regiões com altitude entre 600-1.300 m (PEREIRA et al., 2020; TONIETTO et al., 2020).

O VSF tem despontado notoriedade como uma das regiões mais promissoras na elaboração de vinhos, pois apresenta condições macro climáticas que favorecem o cultivo de videiras, tais como: temperatura média anual de 26 °C, a irrigação das videiras utilizando a água do rio São Francisco e disponibilidade de terras que permitem a realização de escalonamento do cultivo das videiras, sendo possível de duas a três safras por ano (PEREIRA et al., 2020). As cultivares de uva mais utilizadas na elaboração dos vinhos do VSF são: Syrah, Tempranillo, Cabernet Sauvignon, Touriga Nacional, Chenin Blanc e Moscatos Itália e Canelli (LIMA et al., 2014; PADILHA et al., 2017). No entanto, as cultivares Syrah e Tempranillo ganharam destaque devido sua boa adaptação às condições edafoclimáticas (clima e solo) da região, que atualmente, possui onze vinícolas, sendo quatro em Lagoa Grande – PE, duas em Santa Maria da Boa Vista – PE, duas em Petrolina – PE, duas em Casa Nova – BA e uma em Curaçá – BA.

A região do VSF possui Indicação Geográfica (IG) para uvas de mesa desde 2009 e em 2022 conquistou o primeiro selo de IG de vinhos tropicais no Brasil – Indicação de Procedência Vale do Submédio São Francisco (EMBRAPA, 2022). De acordo com Pinto & Paixão (2018), as Indicações Geográficas identificam produtos ou serviços associados à sua origem geográfica

com características próprias que traduzem a identidade do local de elaboração dos vinhos. Além disso, esse marco traz valorização aos produtos tradicionais de determinados territórios, possibilitando a proteção da região produtora e garantindo aos consumidores vinhos diferenciados, atendendo requisitos específicos de produção de cada IG (EMBRAPA, 2022). No entanto, ainda são escassos os estudos focados nos principais componentes dos vinhos tintos das cultivares Syrah e Tempranillo produzidos em diferentes vinícolas e em diferentes safras do VSF. Sendo assim, nota-se a importância de pesquisas voltadas para a caracterização da composição química, físico-química e aromática desses produtos, visando a determinação de marcadores de tipicidade que auxiliarão na notoriedade mundial desses vinhos.

A variedade *V. vinifera* L. Syrah é considerada a principal cultivar vermelha do VSF (DE OLIVEIRA et al., 2019b) por se adaptar facilmente às condições climáticas, sendo responsável por 30% dos vinhos desta região (AITH BARBARÁ et al., 2020). A variedade *V. vinifera* L. Tempranillo também ganhou destaque na região do VSF, pois o clima seco e quente do semiárido é propício para a elaboração de vinhos, que possuem cor intensa, aroma de média intensidade, acidez equilibrada, corpo moderado, harmonia entre aroma e sabor, e persistência prolongada (PEREIRA et al., 2018). Diante disso, é fundamental que sejam realizadas caracterizações mais aprofundadas da qualidade dos vinhos em todos os aspectos, para que se possa ter uma compreensão mais clara e baseada em conhecimento científico e técnico sobre a verdadeira essência destes produtos.

Neste sentido, o *terroir* específico do VSF pode atribuir aos vinhos desta região atributos únicos, como distinção fenólica, riqueza mineral e “impressão digital”. Até o momento, a literatura científica apresenta algumas pesquisas nesta área, incluindo exemplos de publicações disponíveis sobre a caracterização de vinhos Syrah de condições climáticas com diferentes altitudes (DE OLIVEIRA et al., 2019a), análise de composição fenólica de quatro safras distintas (DE OLIVEIRA et al., 2019b), avaliação do perfil de compostos fenólicos e determinação da atividade antioxidante *in vitro* (PADILHA et al., 2017), avaliação do perfil de minerais (DUTRA et al., 2018b), avaliação da variabilidade dos compostos orgânicos em vinhos Syrah (ALVES FILHO et al., 2019). Contudo, existem poucos estudos direcionados a identificar os marcadores de tipicidade desta região, pois é relativamente nova comparada às outras regiões vinícolas do país. Assim, faz-se necessário realizar pesquisas para consolidar a origem geográfica dos vinhos elaborados no VSF. Dessa forma, é preciso considerar o tipo de cultivar, a safra e a localidade da vinícola, pois estes fatores influenciam na composição química, fenólica e no teor de metais dos vinhos tintos. Este conhecimento pode levar a uma

correlação entre diferentes cultivares, o período da colheita da uva e, principalmente, com a estabilidade do vinho após o engarrafamento.

Portanto, esse trabalho irá contribuir para possíveis ajustes nas técnicas de vitivinicultura e nos protocolos enológicos, visando prolongar a qualidade dos vinhos tintos após o engarrafamento. Além disso, este estudo será fundamental para respaldar a obtenção da primeira Indicação Geográfica de vinhos tropicais no Brasil, concedida ao Vale do Submédio São Francisco em 2022. Neste contexto, objetivou-se: i) avaliar a composição fenólica, açúcares e ácidos orgânicos e a capacidade antioxidante de vinhos tintos comerciais 'Syrah' e 'Tempranillo' de empresas vinícolas do VSF; ii) avaliar a composição fenólica, açúcares e ácidos orgânicos e a capacidade antioxidante de vinhos monovariais comerciais das mesmas cultivares de países como África do Sul, Espanha, Chile e Austrália, e comparar com os vinhos do VSF utilizando estatísticas univariadas e técnicas quimiométricas; iii) determinar o perfil metabólico dos vinhos tintos varietais Syrah e Tempranillo de diferentes safras e regiões vinícolas do VSF utilizando espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ); iv) determinar a concentração dos minerais potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), cobre (Cu) e zinco (Zn) e comparar com o limites determinação pela legislação vigente; v) identificar possíveis marcadores de tipicidade, em função da composição química, de vinhos varietais de Syrah e Tempranillo do Vale do Submédio São Francisco.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

O vinho, bebida apreciada e reconhecida mundialmente, ainda tem origem incerta, no entanto, os primeiros a registrarem e exaltarem os detalhes da vinificação foram os egípcios, que o fizeram em suas pinturas que datam de 3000 a 1000 a.C (JOHNSON, 1989). De acordo com a legislação brasileira, o vinho é definido como “bebida obtida da fermentação alcoólica do mosto simples de uvas sãs, frescas e maduras” (BRASIL, 1988) que, independentemente da cultivar, apresentam como principais componentes - água, álcoois, ácidos orgânicos, compostos fenólicos, proteínas e outras substâncias nitrogenadas, polissacarídeos, açúcares, compostos aromáticos, minerais e vitaminas (GUERRA; BARNABÉ, 2005; FERNANDES et al., 2017). A síntese destes compostos nas uvas e conseqüentemente sua concentração nos vinhos está condicionada à variedade de uva, fatores que influenciam o desenvolvimento da baga (condições edafoclimáticas, localização geográfica e manejo agrônômico) e processos de vinificação (BORGHEZAN, 2017).

### 2.1 O VINHO

O vinho faz parte da experiência humana há séculos, embora o tempo e lugar em que o primeiro vinho foi desenvolvido permaneçam incertos, ele tem sido elaborado e consumido em diversas regiões do mundo, desde que uvas possam crescer. No entanto, o fato de a própria civilização ter iniciado no Oriente Médio, não impede que o surgimento desta bebida tenha ocorrido na mesma região e a crença popular data que esta bebida foi apreciada pela primeira vez na região da Pérsia (atualmente o Irã) por volta de 5000 a 6000 a.C. (HENDERSON; REX, 2012).

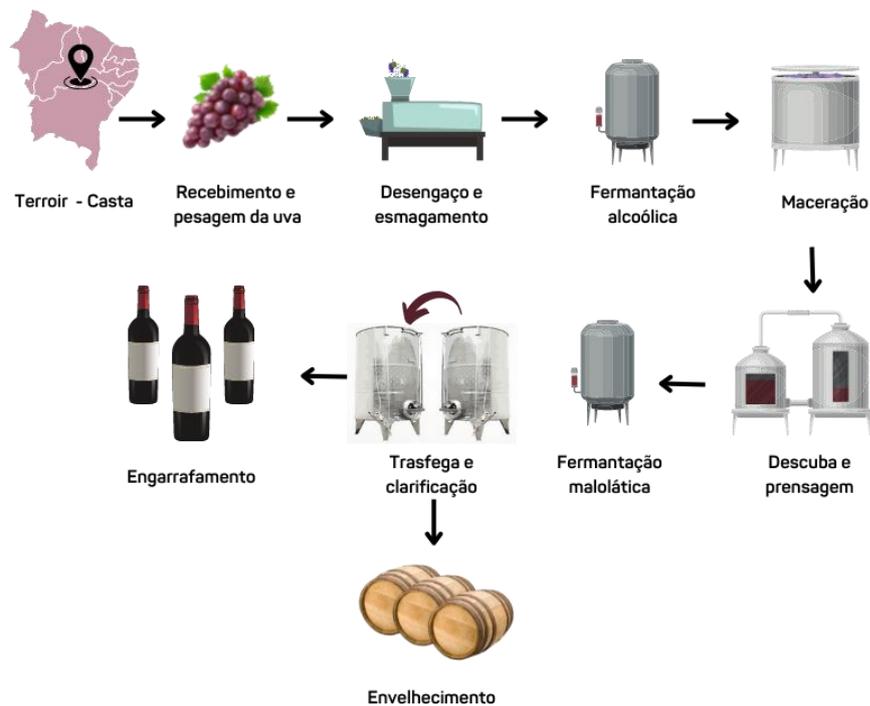
De uma maneira simples, pode-se dizer que o vinho é meramente o suco de uva que foi fermentado por leveduras. Contudo, durante esses mais de 6 mil anos de história de vinificação, a elaboração de vinho evoluiu em vários aspectos que possibilitaram uma ampla variedade desta bebida no mercado - varietal ou *assemblagem* (misturas) de duas ou mais varietais de uva, vinho tinto, vinho branco, espumantes, entre outros (JACKSON, 2020).

A Organização Internacional de Vinho (OIV) define o vinho como uma bebida resultante exclusivamente da fermentação alcoólica parcial ou completa de uvas frescas, esmagadas ou não, ou de mostos de uvas. Ainda, o teor alcoólico não deve ser inferior a 8,5%

(v/v). No entanto, considerando clima, solo, cultivar, fatores qualitativos especiais ou as tradições específicas de determinadas vinhas, o teor alcoólico total mínimo pode ser reduzido para 7% (v/v) através de legislação especial na região considerada (OIV, 2020).

Isto posto, seja qual for a definição escolhida, o que está muito bem consolidado é que o processo para obtenção do vinho é a fermentação. No entanto, muito antes de iniciar o processo de vinificação, a qualidade do produto depende de etapas que se iniciam no vinhedo. Após todo o trabalho de cultivo das uvas destinadas a vitivinicultura, a decisão quanto o momento da colheita é baseado na maturidade dos frutos (acidez e teor de açúcar são frequentemente analisados), bem como em preocupações operacionais. Assim, as uvas são colhidas (seja de forma manual ou mecânica), pesadas e levadas para a vinícola para iniciar o processamento do vinho (HENDERSON; REX, 2012). A Figura 1 apresenta o fluxograma comumente adotado pelas vinícolas na elaboração do vinho tinto.

**Figura 1-** Etapas do processo de elaboração do vinho tinto.



**Fonte:** Autoria própria. Adaptado de EMBRAPA (2007)

Na vinícola, o primeiro passo é a remoção das folhas e qualquer material estranho das uvas; posteriormente a fruta é esmagada para liberar o mosto e iniciar o processo de maceração, o qual facilita a extração dos diferentes compostos sólidos contidos nas partes sólidas das uvas (EMBRAPA, 2007). A fermentação alcoólica pode iniciar-se de forma espontânea devido à ação das leveduras presentes nas uvas ou no próprio equipamento de esmagamento, no entanto, é mais comum a inoculação de leveduras no mosto (JACKSON, 2020). Para garantir que o processo de elaboração do vinho brasileiro possua características únicas, é fundamental selecionar cepas de leveduras adaptadas às condições ambientais da região produtora, que iniciem o processo fermentativo (KNIGHT et al., 2015). O uso dessas cepas resultará em vinhos com propriedades distintas, que preservam sua identidade histórica, qualidade e procedência geográfica.

A principal cepa responsável pela transformação do mosto em vinho é da espécie *Saccharomyces cerevisiae* (HASHIZUME, 2001). Cada linhagem deste fungo tem uma personalidade distinta, que pode afetar a qualidade do vinho de maneira positiva ou negativa. Segundo SILVA (2021), algumas linhagens de *Sacch. cerevisiae* não possuem habilidades enológicas adequadas e, portanto, não podem ser usadas na produção de vinho. Por essa razão, é essencial selecionar cuidadosamente as linhagens de levedura a serem utilizadas na elaboração do vinho. Vale salientar que, como o processo fermentativo não é estéril, outros microrganismos podem exercer uma importante influência na qualidade do produto.

Durante o processo de seleção de leveduras, é essencial seguir critérios rigorosos para garantir o potencial máximo de qualidade do vinho. Estes critérios incluem a estabilidade genética, a capacidade de evitar a formação de sulfeto de hidrogênio, resistência ao fator "killer", tolerância às dosagens de dióxido de enxofre utilizadas na elaboração de vinho, alta velocidade de fermentação, curta *lag-phase* (fase de latência), produção de compostos orgânicos que contribuem para o aroma, sabor e buquê do vinho, e uma produção relativamente alta de glicerol. Desconsiderar esses critérios pode prejudicar significativamente a qualidade do vinho elaborado (SILVA, 2021).

Na vinificação de vinhos tintos, a fermentação alcoólica é composta por duas fases distintas: a fase tumultuosa e a fase lenta. A fase tumultuosa é caracterizada por uma intensa atividade das leveduras, resultando em elevação da temperatura e considerável liberação de dióxido de carbono, o que leva à formação do "chapéu de bagaço", onde as partes sólidas da uva se acumulam na parte superior do recipiente. Vários fatores podem afetar a fermentação alcoólica, incluindo o teor de açúcar da uva, o nível de álcool, a presença de compostos

nitrogenados, a quantidade de oxigênio disponível, a concentração de dióxido de carbono e a temperatura do processo (GUERRA; SLVA, 2021).

É importante destacar que, além das leveduras, a ação das bactérias lácticas é fundamental na produção de vinhos tintos e alguns vinhos brancos, após a fermentação alcoólica. Essas bactérias são responsáveis por realizar a fermentação malolática, convertendo o ácido málico em ácido láctico. Contudo, destaca-se que essa ação só deve ser estimulada quando a fermentação alcoólica estiver quase concluída, a fim de evitar um aumento na acidez volátil do vinho. Isso ocorre porque o desvio metabólico dessas bactérias é estimulado pelo excesso de açúcares no início do processo fermentativo. Logo, nota-se que tanto a fermentação alcoólica quanto a malolática são processos microbiológicos críticos durante a vinificação, sendo que a última nem sempre é desejada. Algumas das bactérias lácticas mais comuns encontradas são *Lactobacillus*, *Pediococcus* e *Leuconostoc*, sendo esta última recentemente renomeada como *Oenococcus* (SILVA, 2021).

Entre a fermentação alcoólica e malolática, ocorre a etapa de maceração, que se refere à liberação de constituintes do bagaço da uva (sementes, películas e polpa) após o esmagamento, a qual é induzida pela ação de enzimas hidrolíticas liberadas a partir da ruptura das células durante o esmagamento (JACKSON, 2020). A decisão do tipo de maceração adotado pela vinícola é do vinicultor, pois determinará a maior parte dos componentes de sabor no vinho pronto. Nela ocorre a extração dos compostos contidos nas partes sólidas da uva período em que a parte sólida da uva - película e semente - permanece em contato com o mosto. Nesse período, ocorre a diluição seletiva e a difusão de compostos da película e semente para o mosto. Para produzir vinhos com boa intensidade de cor e com aromas frutados, o período de maceração deve ser curto, de no máximo 6 dias (GUERRA; SLVA, 2021).

A maceração prolongada ou maceração fermentativa é a mais utilizada na elaboração de vinhos tintos, uma vez que a fruta é esmagada e fermentada com o típico manejo de capa. O vinho em formação (água: etanol) em contato com cascas e sementes de uvas tintas. Ou seja, ao final da fermentação o mosto não é prensado, em vez disso, o tanque é completado com um vinho de outro tanque e as cascas são deixadas em contato com o vinho jovem de uma a oito semanas. No início dessa etapa o vinho jovem apresenta sabor mais amargo e com muita adstringência, contudo, ao passar do tempo ocorre a polimerização dos taninos, que se acumulam no fundo do tanque – tornando o vinho mais suave e melhor sabor (JACKSON, 2020; HENDERSON; REX, 2012).

Uma vez concluída a fermentação alcoólica, a etapa seguinte é a fermentação malolática, ou seja, a transformação do ácido málico em láctico e consequente redução da acidez total. De

modo geral, os vinhos tintos são beneficiados com esta fermentação, pois adquirem maior complexidade aromática, suavidade e maciez gustativa – atributos sensoriais de vinhos de alta qualidade. Os agentes microbiológicos responsáveis por essas transformações são as bactérias lácticas, microrganismos muito difundidos na natureza, com elevado grau de especificidade (GUERRA; SILVA, 2021).

Logo após a fermentação malolática bactérias, leveduras, resíduos sólidos e matérias orgânicas vão se acumulando no fundo do tanque. No entanto, não é conveniente que o vinho fique em contato com esses depósitos para não gerar aromas e sabores desagradáveis, sendo necessária a realização de clarificação. Assim, torna-se necessárias etapas de trasfegas (ação de transferir o vinho sobrenadante de um recipiente para outro, eliminando assim o depósito precipitado), atestos (consiste em preencher os tanques periodicamente, à medida que o nível do vinho diminui, devido à evaporação ou mudança de temperatura), estabilização tartárica e filtração (as partículas em suspensão são eliminadas, passando-se o líquido por elemento filtrante) para garantir ao vinho tinto a limpidez e a estabilização desejada. A estabilização tartárica ocorre antes do engarrafamento. No intuito de acelerar o processo, resfria-se o vinho até  $-3^{\circ}\text{C}$  a  $-4^{\circ}\text{C}$ , por um período de 8 a 10 dias, pois ele provoca a insolubilização e a precipitação dos sais, principalmente o bitartarato de potássio (RIZZON; MENEGUZZO, 2006).

Posteriormente o vinho é submetido à fase de maturação, envelhecimento ou guarda, na qual é fundamental a oxigenação para a polimerização dos taninos de baixo peso molecular. Para serem aptos, os vinhos devem apresentar teor alcoólico apropriado (entre  $12^{\circ}\text{GL}$  e  $13^{\circ}\text{GL}$ ), baixa acidez volátil, alto extrato seco e ausente de qualquer defeito ou alteração. A madeira permite a penetração lenta e contínua do oxigênio, que favorece as reações de condensação entre antocianinas e taninos, contribuindo assim, para a estabilidade da cor, a diminuição da adstringência e o aumento da complexidade aromática (GUERRA; SILVA, 2021). Além disso, a madeira é fonte de taninos elágicos e de substâncias aromáticas que são transferidos ao vinho. A técnica de envelhecimento em barris de madeira é amplamente utilizada na produção de vinhos tintos e representa uma tradição de longa data. Essa técnica oferece muitas vantagens, sendo a mais importante a estabilização da cor vermelha dos vinhos. Essa estabilidade é resultado da presença de compostos derivados da madeira, como ácido gálico, ácido sirínico, ácido vanílico, ácido ferrúlico, ácido elágico e elagitaninos, que se transferem da madeira para o vinho durante o processo de envelhecimento (DURNER, 2016). Geralmente, o envelhecimento em madeira ocorre em barris por um período mínimo de seis meses. Durante esse processo, a concentração de muitos compostos aromáticos importantes para as

características sensoriais do vinho aumenta, incluindo as lactonas de carvalho, que são os principais componentes aromáticos encontrados na madeira e estão associados a aromas característicos de frutas vermelhas, baunilha e coco (JACKSON, 2020).

Normalmente os vinhos são elaborados sem misturas de variedades de uva no mesmo recipiente até o final da estabilização, podendo ser engarrafados como vinhos varietais ou podem ser misturados com vinhos elaborados com outra variedade, que passa a ser chamado de assemblagem (GUERRA; SILVA, 2021). O enólogo realiza essa prática com o objetivo de obter um produto mais harmônico, remediando o excesso ou a deficiência de certos componentes e esta prática recebe o nome de corte.

Após essa etapa o vinho está pronto para ser engarrafado, no entanto, algumas análises são realizadas antes do engarrafamento no intuito de garantir as boas características do vinho que se elaborou. Dentre essas análises estão: níveis de sulfuroso livre (mg/L), teor alcoólico (% vol.), acidez total (adimensional), acidez volátil (g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/L), açúcares redutores (g/L), relação glucose/frutose (g/L) e pH (FONSECA, 2021). Por fim, os vinhos são engarrafados em garrafas de vidro de 750mL de capacidade, que são os recipientes utilizado por excelência em todo o mundo. As rolhas de cortiça natural são ainda hoje os melhores objetos para tampar garrafas de vinho (GUERRA; SILVA, 2021).

E uma vez engarrafado, o vinho deixa de estar exposto a um ambiente oxidante e passa a ficar em um ambiente redutor. Isso resulta no desenvolvimento do aroma terciário, conhecido como buquê, que é sentido durante a degustação, tanto pelo olfato quanto pelo paladar. O buquê é bastante complexo e pode variar de acordo com cada vinho. O tempo de envelhecimento em garrafa é determinado pelo potencial de cada vinho, podendo variar de alguns meses a vários anos (GUERRA; SILVA, 2021).

## 2.2 VITIVINICULTURA

Do mesmo modo que não se sabe quem inventou a roda, também não se pode apontar de forma precisa o local e a época exatos em que foi feito pela primeira vez essa bebida milenar: o vinho. A impressão que se tem até os dias atuais é as uvas foram colhidas, armazenadas e “voilà”, lá estava o vinho. Contudo, ao discutir sobre vinho, é crucial compreender que existem pelo menos dois componentes extremamente importantes, sem os quais a produção de vinho seria impossível: uvas e leveduras. A qualidade do vinho depende da qualidade da matéria-prima e da aptidão enológica adequada do agente transformador. Assim, para produzir um vinho de qualidade, é fundamental que tanto as uvas quanto as leveduras sejam de alta qualidade.

Viticultura compreende o campo de estudo que se dedica à produção de uvas, as quais podem ser utilizadas para consumo fresco, produção de suco, vinificação ou para a produção de uva passa. Quando a uva é destinada à elaboração de vinhos, é chamada de vitivinicultura. Segundo Mello; Machado, 2020 a vitivinicultura apresenta particularidades que a distinguem entre países e regiões, e até mesmo dentro do mesmo país. Essas particularidades incluem condições edafoclimáticas, ciclo de produção, época de colheita, variedades de uva (tanto copa quanto porta-enxerto), práticas culturais, tipo de produto e até mesmo o foco do mercado.

A indústria mundial de vinho tem sido retratada consensualmente com a dicotomia “Velho Mundo” e “Novo Mundo”. No primeiro grupo, consideram-se os países europeus cuja produção vinícola teve origem, estes são empenhados em manter os métodos tradicionais de elaboração de vinho, tais como França, Itália, Espanha, Portugal, Grécia, Áustria, Hungria, Alemanha, entre outros (BEVERLAND, 2000). Já o segundo grupo, consistem naqueles países cujo enoturismo está em crescimento e a elaboração de vinho se desenvolveu mais recentemente, são eles: Estados Unidos da América, Austrália, Nova Zelândia, África do Sul, Argentina, Chile, Uruguai, Brasil, entre outros (CUNHA; CARNEIRO; KASTENHOLZ, 2020). O mercado mundial do vinho tornou-se mais competitivo, principalmente com a inserção de países como Estados Unidos, Austrália e Chile na competição pela produção de vinhos de qualidade (BISSON et al., 2002).

De acordo com Inglês de Souza (1996), a introdução da videira no Brasil ocorreu em vários estados/regiões, incluindo São Paulo, Minas Gerais, Paraná, Pernambuco, Vale do São Francisco, Rio de Janeiro, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Inicialmente, tentou-se introduzir variedades de *Vitis vinifera*, mas essas foram gradualmente substituídas pela produção de variedades trazidas dos Estados Unidos, como a Isabel, a Niágara e muitas outras, que ainda são cultivadas atualmente, pertencentes às *Vitis labrusca* e outras variedades nativas

do continente americano (CAMARGO; TONIETTO; HOFFMAN, 2011). De modo que a regulação da vitivinicultura brasileira acompanha a própria história do Brasil enquanto colônia, império e república (BRUCH, 2018).

A vitivinicultura brasileira ocupa uma área de 82 mil hectares (OIV, 2019). A produção está concentrada no Estado do Rio Grande do Sul, que produziu 37,6 milhões de litros de vinhos finos e 144,7 milhões de litros de vinhos comuns (Mello; Machado, 2020). De maneira específica, a vitivinicultura tropical ocorre em baixas latitudes e se caracteriza pelo clima quente que permite a obtenção de duas a três safras por ano. Apesar de ocupar apenas a 15ª posição no ranking da produção mundial de vinhos e a quinta posição no Hemisfério Sul, em 2018, com um volume de 3,1 milhões de hectolitros (International Organisation of Vine and Wine, 2019), o Brasil é um dos principais representantes na produção de vinhos tropicais.

### **2.2.1 Fatores climáticos na vitivinicultura**

A qualidade do vinho depende de muitos fatores, desde as propriedades da uva, do solo e da insolação, da estação do ano até a influência do produtor e enólogo. Um dos aspectos mais importantes de qualquer vinhedo é o solo onde é plantado, e a qualidade desse solo influencia diretamente na característica que a vinícola produz.

De acordo com Henderson; Rex (2012), vários parâmetros entram na constituição de um solo importante para a saúde dos vinhedos, tais como: a rocha que o solo é composto, o tamanho das partículas das quais o solo é feito, a profundidade, a composição química e o pH, bem como a matéria orgânica e os nutrientes presentes. Os nutrientes e minerais presentes no solo, como nitrogênio, potássio, fósforo e magnésio, têm efeito direto sobre o sabor das uvas, por exemplo.

As condições climáticas têm uma influência significativa no cultivo de uvas para a elaboração de vinho, podendo superar a importância do solo em alguns casos. Variedades distintas de uvas são mais bem adaptadas a diferentes climas, alguns preferindo condições mais frias e outros climas mais temperados. O crescimento das uvas depende também de um regime de chuvas adequado, que pode ser complementado com técnicas de irrigação. As amplas condições climáticas de uma região produtora de vinho são referidas como macroclimáticas, enquanto as condições locais que afetam o clima em uma determinada visão chamadas mesoclimáticas. Finalmente, as condições climáticas ao redor de uma videira específica são conhecidas como microclimáticas (HENDERSON; REX, 2012).

Segundo Pereira et al. (2020), o Brasil é um dos países com maior diversidade e tipos de viticultura, e isto associa-se a diferentes condições climáticas (do temperado ao tropical), solos e manejos da videira, resultando em ciclos de produção específicos. Comercialmente, o país está produzindo em três condições macro climáticas distintas: a viticultura tradicional, com uma poda e uma colheita - em regiões de climas temperados e subtropicais, dentre outros; a viticultura de inverno, sendo duas podas e uma colheita - em regiões de climas subtropical e tropical de altitude (próximas ou superiores a 1.000 m); e a viticultura tropical, com duas podas e duas colheitas - através do escalonamento das parcelas em regiões de clima semiárido. Essas três macrorregiões brasileiras estão localizadas em coordenadas geográficas diferentes, com condições climáticas distintas (Tabela 1).

**Tabela 1-** Viticultura encontrada no Brasil, em função das condições climáticas.

<b>Viticultura/tipo de vinho</b>	<b>Estados</b>	<b>Latitude (°S)</b>	<b>Longitude (°O)</b>	<b>Altitude (m)</b>	<b>Clima (Köppen)</b>
Tradicional	RS, SC, PR, MG, SP e RJ	15-30	42-55	50-1.400	Cfb, Cwa, Cwb
Tropical	PE e BA	8-9	37-41	50-400	Bwh
De inverno	MG, SP, GO, BA, ES, RJ, DF	11-23	40-55	700-1.200	Cwa, Cwb, Aw

Legenda: Aw (clima tropical semiúmido); Bwh (clima árido); Cfb (clima temperado oceânico); Cwa (clima subtropical úmido); Cwb (clima oceânico).

Fonte: Adaptado de Tonietto et al., 2020.

Apesar dessas três macrorregiões brasileiras estarem localizadas em distintas coordenadas geográficas, as condições climáticas, elas podem ser englobadas nestas três condições vitivinícolas (TONIETTO et al., 2020). Fato é que regiões em São Paulo, sul de Minas Gerais, Chapada Diamantina (BA) e mais recentemente Garanhuns, no Agreste de Pernambuco apresentam clima subtropical de altitude - onde as temperaturas frias durante o inverno permitem a realização de duas podas e apenas uma colheita anual, como no caso das (PEREIRA et al., 2018). No semiárido, a região do Submédio do Vale do São Francisco, oferece temperatura média anual de 26,5 °C e insolação de 3.000 horas/ano (PADILHA et al., 2016).

No que se refere a vitivinicultura, o Brasil, apresentou um aumento de 60% em relação a 2020 – atingiu 3,6 m/hl, a mais alta desde 2008. Este forte desempenho deve garantir ao Brasil

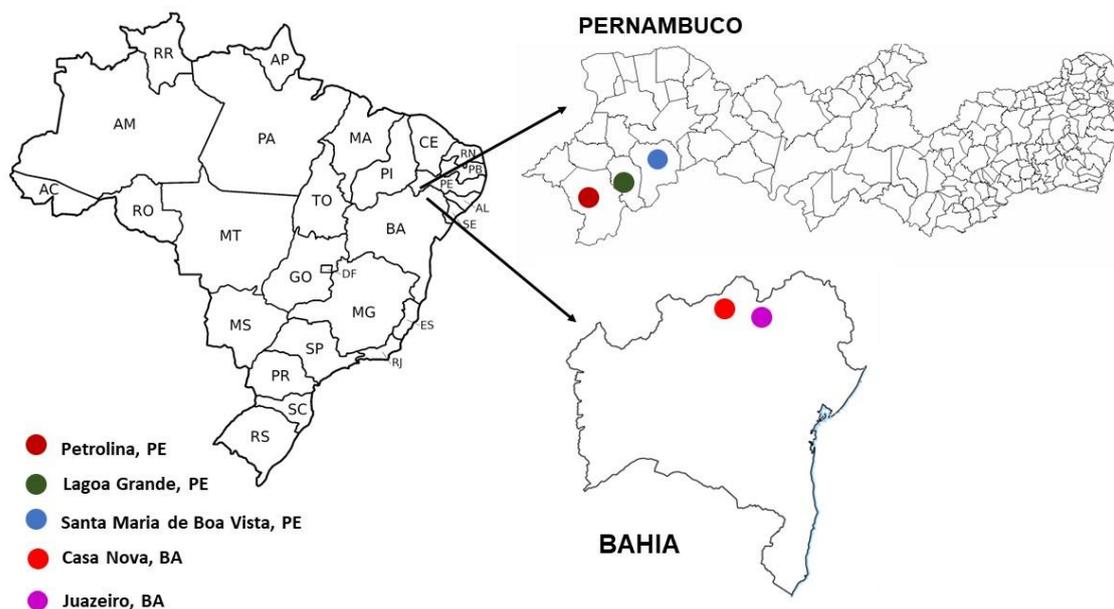
uma escalada no *ranking* mundial na elaboração de vinhos. Após ficar na 18ª posição em 2020, o Brasil deve subir para o 14ª posto, ultrapassando Nova Zelândia, Hungria, Áustria e Grécia. Este resultado é reflexo das boas condições climáticas e a expansão das áreas de vinhedos, inclusive fora do Rio Grande do Sul - como no caso das regiões vinícolas do Vale do São Francisco - garantiram este desempenho (OIV, 2019).

A região Nordeste representou 14,04% da área vitícola nacional e concentrou sua viticultura no Vale do São Francisco (Pernambuco e Bahia). Pernambuco destaca-se como o maior estado produtor com 8.256 hectares em 2021, que representa 11,00% da área nacional. Na Bahia, com 2.119 hectares ocorreu aumento de 7,62% na área com videiras (MELLO; MACHADO, 2022). A região emergente e em expansão na elaboração de vinhos finos com características que diferem dos vinhos originários das tradicionais regiões do mundo está localizada nos estados de Pernambuco e Bahia, e é responsável pela elaboração de aproximadamente 4 milhões de litros de vinhos finos por ano, que contempla em média 400 hectares de vinhedos (PEREIRA et al., 2020).

### 2.3 CARACTERÍSTICAS DO VALE SUBMÉDIO DO SÃO FRANCISCO

O Vale do São Francisco (VSF) é a região que margeia o rio São Francisco nos estados de Minas Gerais, Bahia e Pernambuco, dividido em alto, médio, submédio e baixo. A porção do Vale do Submédio São Francisco, situado no Paralelo 9, nas latitudes 8 e 10°S e localizada entre 350 e 400 m de altitude em relação ao nível do mar, é onde a videira está sendo cultivada a pouco mais de trinta anos, em região de clima tropical semiárido, (PEREIRA et al., 2020) e compreende os estados de Pernambuco (PE) e Bahia (BA). As principais cidades são: Juazeiro, Casa Nova, Sobradinho e Curaçá, na BA; e em PE, nas cidades de Petrolina, Lagoa Grande, Santa Maria de Boa Vista e Orocó (Figura 2).

**Figura 2-** Principais regiões vinícolas do Vale Submédio do São Francisco.



Fonte: Autoria própria (2023).

De acordo com Pereira et al. (2020), a vitivinicultura do VSF é recente, quando comparada às regiões tradicionais. Sua principal característica, que a diferencia de todas as regiões vitivinícolas do Brasil e do mundo, é que existe um protocolo de definição da data da poda das videiras e da colheita das uvas são definidas pelo produtor em função das condições climáticas, das demandas do mercado, da capacidade de estocagem e vinificação e dos tipos de vinho a serem elaborados. Assim, nesta região pode-se podar videiras e colher uvas em qualquer período do ano, pois existe a possibilidade de produção por escalonamento.

Este tipo de vitivinicultura tropical ainda requer protocolos enológicos exigentes em tecnologias, sendo necessário aplicar nas videiras hormônios que quebram a dormências como cianamida hidrogenada, uso da fertirrigação (processo de aplicação de fertilizantes via irrigação), bem como controle de pragas (PEREIRA et al., 2020). Suas características edafoclimáticas também contribuem para que as videiras apresentem ciclo contínuo, devido à ausência de frio – sendo sua temperatura média anual em torno de 26 °C (HIDALGO, 1999). Nas condições tropicais, a videira não entra em repouso, vegeta continuamente, podendo encontrar plantas em fases fenológicas distintas no mesmo período e na mesma área de produção, este fato é o que permite a obtenção de duas ou três colheitas em qualquer época do ano (CAMARGO; TONIETTO; HOFFMANN, 2011; LEÃO; MARQUES, BARROS, 2021).

A produção de uvas para vinhos tintos no VSF ocorre em videiras cultivadas em sistemas de condução em espaldeira e latada e sua produtividade pode variar entre 25 a 40 toneladas por hectare por safra (PEREIRA et al., 2020), como ocorre duas safras por ano, pode chegar até 70 toneladas. O processo de elaboração dos vinhos ocorre de forma tradicional, adaptados às especificidades das uvas produzidas nesta região tropical semiárida. As uvas são colhidas, desengaçadas (manual ou por máquinas) e colocadas em tanques de fermentação verticais, de aço inoxidável, com controle de temperatura ou em barricas de carvalho. Em todos os vinhos tintos realizam a fermentação alcoólica (entre 25 a 30 °C) e a fermentação malolática (18 a 22 °C) (PEREIRA et al., 2020). Os vinhos tintos elaborados nessa região podem ser comercializados como vinhos jovens (comercializados a partir de 90 dias após a colheita), que são frutados e aromáticos, também conhecidos como “vinhos do sol”. Também são elaborados ainda, em menor proporção, “vinhos de guarda”, estes são os que passam um período de 4 até 12 meses em barricas de carvalho promovendo maior complexidade dos aromas e melhoria na estrutura e estabilidade da bebida (PEREIRA et al., 2020; LEÃO; MARQUES; BARROS, 2021).

Historicamente, a vitivinicultura no VSF passou a ser considerada uma atividade socioeconômica no ano de 1980 com o início da comercialização de vinhos elaborados em vinhedos em Santa Maria de Boa Vista (PE) e a partir de 1990 começaram a surgir outros estabelecimentos vinícolas nos municípios de Lagoa Grande (PE) e Casa Nova (BA). Posteriormente, surgiram mais três empresas em Petrolina (PE) e Curaçá (BA).

A vitivinicultura do VSF está ganhando reconhecimento mundial com a conquista da primeira Indicação de Procedência de vinhos tropicais em novembro de 2022. Esta concessão de indicação geográfica (IG) foi feita pelo Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), publicada na Revista de Propriedade Industrial (RPI) nº 2704, baseada em requisitos equivalentes aos da União Europeia (BRASIL, 2022). Todo o projeto de IG esteve ancorado numa forte parceria entre o Vinhovaf e a Embrapa Semiárido e a Embrapa Uva e Vinho, o qual iniciou-se em 1960. A Figura 3 apresenta a linha do tempo do processo de aquisição do IG para vinho tropicais brasileiros. Atualmente, a região do VSF possui onze vinícolas, sendo quatro em Lagoa Grande – PE, duas em Santa Maria da Boa Vista – PE, duas em Petrolina – PE, duas em Casa Nova – BA e uma em Curaçá – BA.

**Figura 3-** Linha do tempo do processo de Indicação Geográfica de vinhos tropicais.



Fonte: Autoria própria.

Assim, torna-se notório a importância do vinho produzido no VSF ser alvo de várias pesquisas científicas; com foco em alterações de manejo agrônomo, época de colheita, tipos de maceração, porta enxerto, processos de vinificação e caracterização cromática, fenólica e antioxidante e descrição de perfil volátil de vinhos tintos, com destaque em vinhos tintos e brancos experimentais e comerciais (ALENCAR et al., 2018; COELHO et al., 2018; DE MACÊDO MORAIS et al., 2022; OLIVEIRA et al., 2019; PADILHA et al., 2017). Todavia, são escassas as pesquisas que avaliem a tipicidade dos vinhos tintos do VSF e de alguns países com base em vários marcadores químicos e atividades quelantes antioxidantes/metálicas e propor modelos de autenticação baseados em quimiometria (GRANATO et al., 2015, 2018), com foco nas variedades de uva de maior destaque desta região.

#### 2.4 CULTIVARES DE VIDEIRAS PARA ELABORAÇÃO DE VINHOS FINOS NO VALE DO SUBMÉDIO SÃO FRANCISCOANALISADAS

Para a elaboração de vinhos, as principais cultivares utilizadas são Cabernet Sauvignon, Syrah, Tempranillo, Touriga Nacional, Moscato Canelli, Chenin Blanc, Verdejo (*Vitis vinifera* L.) (PADILHA et al., 2017; PEREIRA et al., 2018). Para vinhos tintos destaca-se as uvas tintas Syrah, Tempranillo e Grenache. Atualmente, os vinhos finos tranquilos mais representativos são os vinhos tintos de uvas ‘Syrah’ (65% do volume), e os demais são das cultivares

‘Tempranillo’, ‘Cabernet Sauvignon’, ‘Touriga Nacional’, ‘Alicante Bouschet’, ‘Petit Verdot’, entre outros (LEÃO; MARQUES, BARROS, 2021). Contudo, as cultivares Syrah e Tempranillo passaram a ganhar destaque na elaboração de vinhos tintos da região (EMBRAPA, 2007), sendo a Syrah a principal uva tinta produzida e a Tempranillo ocupando o segundo lugar (LEÃO; MARQUES; BARROS, 2021).

#### **2.4.1 Syrah (Shiraz)**

A videira da cultivar Syrah chegou no nordeste brasileiro no século XVI, a qual avançou do litoral para o sertão e encontrou ambiente propício para seu desenvolvimento (GUERRA; PEREIRA, 2018). Conhecida na antiga Pérsia, é talvez a uva vinífera mais antiga do mundo. Esse nome “Shiraz” vem da cidade de Shiraz (Iran), onde era muito cultivada na antiguidade. Logo após, foi trazida para o Ocidente, onde criou raízes "modernas" no sul da Borgonha e na Provença (França). Esta cultivar é protagonista de uma longa disputa, da Syrah (França) com Petite Sirah (Califórnia). No entanto, a análise de DNA de amostras da França, da Califórnia, e da Austrália, provou serem em vários casos a mesma (ROBINSON; HARDING; VOUILLAMOZ, 2012).

O cultivo dessa videira pode ser encontrado em todas as regiões vitivinícolas do mundo, mas a França é o primeiro produtor mundial, onde a produção está concentrada no Vale do rio Rhône. A Austrália é o segundo maior produtor de vinhos dessa cultivar, onde também é conhecida desde o século XIX por ‘Shiraz’ ou ‘Hermitage’. Outros importantes países produtores são Espanha, Argentina, África do Sul, Estados Unidos, Itália, Portugal e Chile (LEÃO; MARQUES, BARROS, 2021).

No Brasil, as videiras de Syrah são cultivadas em quase todas as regiões vitivinícolas do país - Chapada Diamantina, Planalto de Palmas, Planalto Catarinense, Serra do Sudeste, Campanha Gaúcha, São Paulo, Minas Gerais e Submédio do Vale do São Francisco. São conhecidas pelo elevado desempenho em regiões com temperaturas elevadas, isto comprova sua boa adaptação ao clima tropical semiárido do Submédio do Vale do São Francisco, destacando-se como a principal cultivar para a elaboração de vinhos tintos nesta região (LEÃO; MARQUES, BARROS, 2021). A Figura 4 apresenta os cachos de uva dessa variedade cultivada no VSF.

**Figura 4** - Cachos da uva Syrah.



Fonte: LEÃO; MARQUES, BARROS (2021).

A uva Syrah é a principal uva tinta produzida no VSF e os vinhos elaborados com esta variedade são conhecidos por sua baixa acidez, médio corpo e harmonia olfato-gustativa, elevada presença de álcool, contendo notas de aroma que remetem a frutas passas, vegetal e fungo seco, além de conter um potencial de longevidade de quatro anos (PEREIRA et al., 2020; LEÃO; MARQUES; BARROS 2021; ALEIXANDRE-TUDO; DU TOIT, 2018; PIMENTEL JUNIOR et al., 2019). Quanto a sua produtividade, apresentaram uma média de 9,5 t/ha e máxima de 14 t/ha na safra de 2018 e uma média de 20 cachos por planta. O ciclo fenológico apresentou, como nas demais cultivares, variações entre as safras do primeiro e do segundo semestres de 2016, com 106 e 120 dias entre a poda e a colheita, respectivamente (SANTOS, 2019). Os cachos apresentaram tamanho médio, com massa de 130 g, e bagas pequenas com formato globoso, casca espessa e cor preta. As uvas apresentaram valores médios para teor de sólidos solúveis de 20,5 °Brix e acidez titulável de 0,77% (LEÃO; MARQUES, BARROS, 2021).

Segundo Puckette; Hammack (2019) os vinhos ‘Syrah’ são ricos sensorialmente. Comumente, no visual, se mostram com cor violácea de média intensidade e, a depender da sua origem, podem ser leves ou encorpados - com taninos médios e acidez marcante. São vinhos

notadamente frutados, com aromas de frutas negras como amora e ameixa, além de notas típicas de especiarias como pimenta e cravo.

#### 2.4.2 Tempranillo

Originária da Espanha, a uva Tempranillo (Figura 5) adapta-se facilmente a diferentes condições climáticas, especialmente em regiões com verões quentes, secos e pouca disponibilidade hídrica. Pode ser cultivada em muitos países, recebendo diferentes denominações como ‘Tinta Roriz’ e ‘Aragonês’ (na região do Alentejo) em Portugal, ‘negretto’, na Espanha e ‘valdepeñas’ nos Estados Unidos. Os vinhos tintos produzidos com essa uva são emblemáticos da vitivinicultura espanhola, sendo grande destaque na produção de vinhos na região de Rioja (LEÃO; MARQUES, BARROS, 2021).

**Figura 5** - Cachos da uva Tempranillo.



Fonte: LEÃO; MARQUES, BARROS (2021).

No Brasil, são elaborados vinhos varietais desta uva, com elevada qualidade, na região da Campanha no Rio Grande do Sul e no Submédio do Vale do São Francisco. O clima semiárido, quente e seco favorece a elaboração de vinhos dessa cultivar - que se caracterizam

como vinhos tintos de boa intensidade de cor, média intensidade aromática, acidez, corpo, harmonia olfato-gustativa e persistência, destacando a presença de notas aromáticas de mel, licor, vegetal e alcaçuz (PEREIRA et al., 2020).

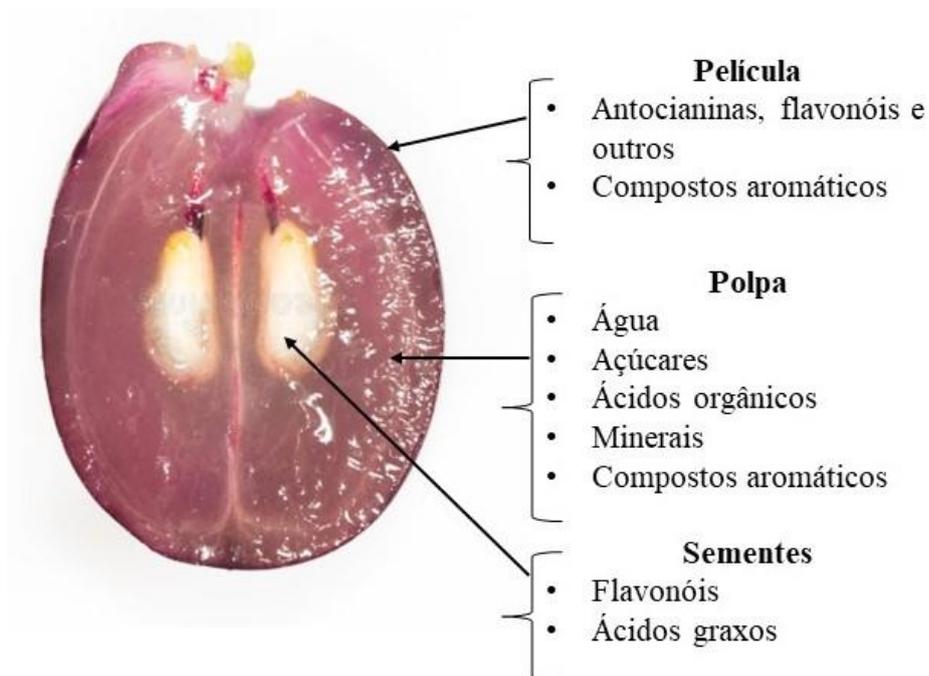
Os vinhos elaborados a partir dessa cultivar apresentam cor rubi média, corpo e acidez de médio a alto com taninos marcantes. Os aromas remetem a frutas vermelhas frescas (ameixa e cereja), além de notas de tabaco, folhas secas e endro (PUCKETTE; HAMMACK, 2019). Com relação a produtividade, as videiras ‘Tempranillo’ apresentaram médias de 10 t/ha e 14 cachos por planta, atingindo valores máximos de produtividade de 12 t/ha em 2018, no VSF. Os cachos têm tamanho médio a grande, alcançando massa de 237 g, e as bagas são pequenas, têm forma globosa e cor preta intensa. No Vale do São Francisco, essas uvas apresentam alto potencial glucométrico com teores médios de sólidos solúveis de 22 °Brix e teores moderados de acidez titulável de 0,67% (LEÃO; MARQUES, BARROS, 2021).

## 2.5 CONSTITUINTES PRESENTES NA UVA E NO VINHO

No princípio do século XX conhecia-se pouco mais de meia dúzia de compostos químicos presentes no vinho; dos anos 50 até o atual momento, já foram identificados mais de 600 constituintes – esta vasta quantidade de compostos aliado à sua grandeza histórica e diversidade, contribuem para seu elevado grau de complexidade. Esses constituintes podem ser agrupados devido à contribuição nos aspectos sensoriais, que em muitos casos verifica-se relação direta com os compostos químicos que dão origem; ou de compostos que implica em outros aspectos, totalmente abalizados ao ponto de vista sensorial (GALACHO, 2007).

O vinho tinto é uma matriz complexa com uma composição química que inclui cerca de 80–86% de água, 10–15% de álcool e 1–2% de outros compostos minoritários, tais como compostos de polifenóis (flavonóides, antocianinas, ácidos fenólicos, estilbenos e taninos poliméricos). Sabe-se que estes compostos desempenham atividades biológicas, como antioxidantes, cardioprotetor, anticâncer, anti-inflamatório, antienvelhecimento e propriedades antimicrobianas (VALLVERDÚ-QUERALT et al., 2015). A Figura 6 apresenta os principais compostos encontrado em diferentes partes da baga da uva.

**Figura 6** - Principais compostos presentes na baga da uva.



Fonte: Adaptado de (COOMBE, 1987; LIMA, 2014).

Durante o processo da maturação da uva, o acúmulo de açúcares talvez seja considerado o acontecimento mais espetacular, sendo a sacarose o composto orgânico mais significativo translocado para o fruto (BARBARÁ; ALEGRE, 2019). Ao atingir a baga, a maior parte da sacarose é hidrolisada para glicose e frutose (LEEUEW et al., 2014). Glicose e frutose são os açúcares que predominam, mas na *Vitis vinífera* (MOTA et al., 2009). Já no estágio de maturação, a frutose aparece em maiores concentrações que a glicose (LEEUEW et al., 2014), o que também passa a ser parâmetros de qualidade para sucos de uvas e vinhos.

Em particular, a presença de ácido acético pode indicar alterações microbiológicas ou a utilização de matérias-primas de qualidade inferior (LIMA et al., 2014). Sendo assim, a análise de ácidos orgânicos em vinhos é importante e eficiente no controle de qualidade deste produto, bem como para monitorar a evolução da acidez durante as diferentes fases de elaboração do vinho.

Os compostos fenólicos, por sua vez, são responsáveis pela cor, sabor, corpo e estrutura dos vinhos tintos, e tem uma evolução durante a maturação da uva da mesma forma que os açúcares (LLOBODANIN; BARROSO; CASTRO, 2014). São consideradas metabólitos secundários que, na maioria das vezes, estão envolvidos em mecanismos de defesa das plantas, bem como relacionados a características sensoriais, estabilidade química e com potencial

benefícios à saúde dos consumidores de tais produtos (CAMARGO, REGITANO D'ARCE, BIASOTO E SHAHIDI, 2014; GARRIDO & BORGES, 2013; (TOALDO et al., 2015). Em vinhos produzidos no Nordeste do Brasil, estes compostos estão de acordo com os mencionados na literatura para produtos similares de outras regiões ao redor do mundo (COELHO et al., 2018).

Nos vinhos tintos, os compostos fenólicos são em grande parte originários da uva e pequenas quantidades são obtidos na extração dos barris durante o envelhecimento ou liberados pelas leveduras durante a fermentação alcoólica e sua concentração podem ser influenciados por fatores que incluem variedade de uva, condições ambientais, produção tecnológica e maceração (CVEJÍC et al., 2016).

### **2.5.1 Açúcares e Álcool**

Os açúcares presentes na uva são produtos da fotossíntese nas folhas das videiras e existem de forma natural nos mostos e nos vinhos – se dividem em açúcares simples e redutores, como hexoses e pentoses; e açúcares complexos, que são a sacarose e o amido. Em termos qualitativos, as hexoses são os açúcares que exercem papel mais importante, pois são os responsáveis por se transformar em álcool, por meio da ação das leveduras durante a fermentação. Já a presença dos açúcares complexos indica que o vinho sofreu o que se chama de chaptalização - correção do grau alcoólico por adição de açúcar (GALACHO, 2007). Segundo a legislação brasileira, a quantidade de açúcares redutores que classificam o vinho seco é de até 4 gramas de glicose por litro (BRASIL, 2014).

O álcool presente no vinho, o etanol é o que apresenta maior importância - produzido principalmente durante a fermentação alcoólica do açúcar presente no mosto (JACKSON, 2020). A quantidade de etanol em vinhos é expressa em 'teor alcoólico' ou 'percentagem de álcool por volume (%/vv). Este teor é proporcional à concentração de sólidos solúveis totais da uva, o qual é intimamente influenciado pelo grau de maturação das uvas e pelas condições climáticas, em especial o índice pluviométrico da região de cultivo. A concentração de etanol em vinhos reflete o tipo de vinho e o grau de maturação das uvas com as quais foi elaborado (RIBÉREAU-GAYON et al., 2003).

### 2.5.2 Ácidos orgânicos

Os ácidos orgânicos, compostos de baixo peso molecular, são um grupo essencial de compostos em sucos de uva e vinhos. Esta classe de compostos afeta diretamente os produtos químicos e estabilidade microbiológica do vinho, incluindo aparência, pH, acidez titulável, bem como aspectos sensoriais, tais como o sabor (COELHO et al., 2018; ROBLES et al., 2019). Estes ácidos vêm diretamente da uva e/ou dos processos que são submetidos, como fermentação alcoólica, fermentação malolática, oxidação do etanol, entre outros (PEYNAUD, 1999).

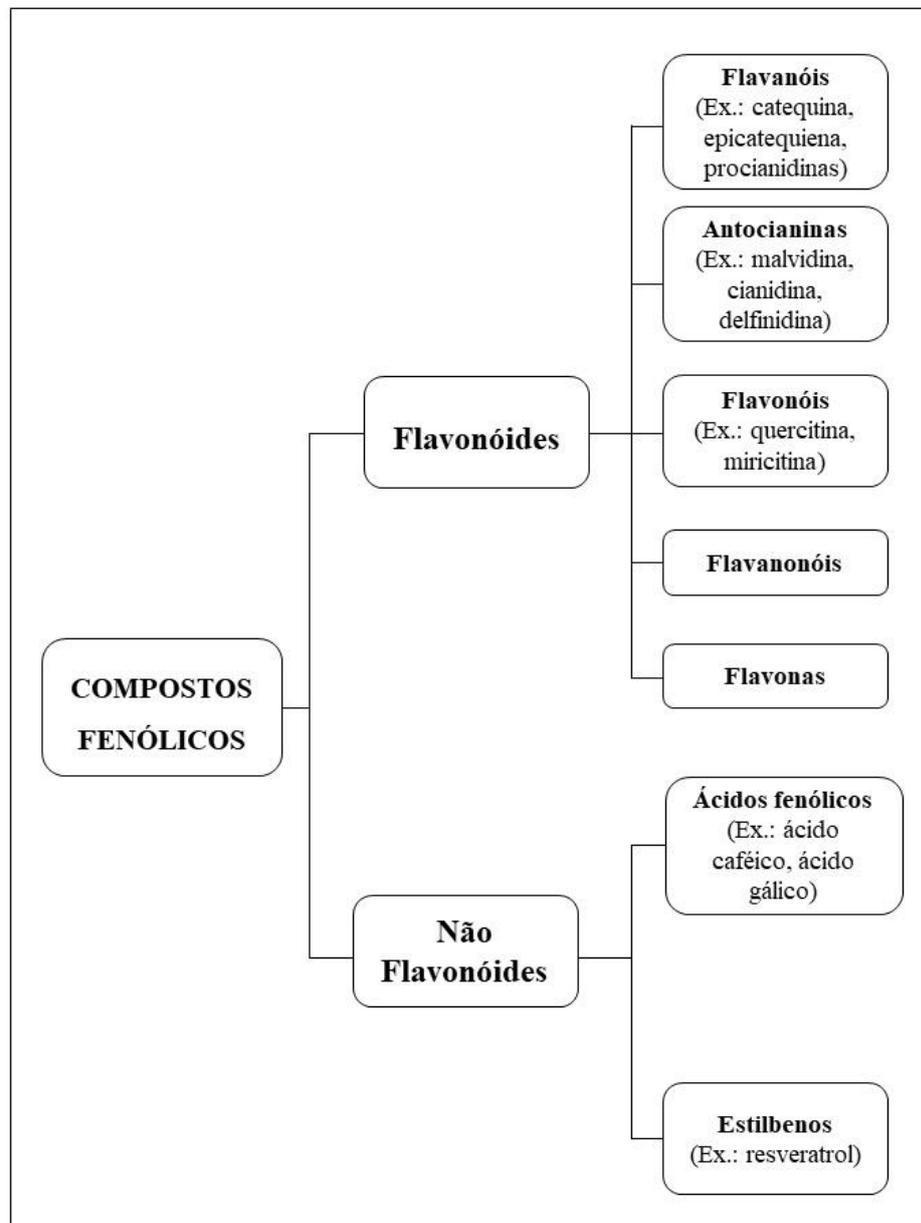
No suco de uva, os ácidos tartárico e málico são os ácidos orgânicos predominantes (JACKSON, 2020) e os ácidos succínico e cítrico estão presentes em pequena proporção. No vinho, há uma distinção comum entre os ácidos que vêm diretamente da uva (tartárico, málico e cítrico ácidos) e aqueles que são originados, fundamentalmente, em o processo de fermentação (succínico, láctico e acético ácidos). Além disso, há pequenas quantidades de outros ácidos como galacturônico, glucurônico, citramálico, dimetilglicérico, entre outros (PEYNAUD, 1999).

Os ácidos tartárico e málico são os ácidos orgânicos encontrados em maior concentração nas uvas. Desta forma, o acompanhamento da evolução destes ácidos é de suma importância para verificar o processo de maturação e, conseqüentemente, a qualidade do vinho (MATO; SUÁREZ-LUQUE; HUIDOBRO, 2005). A evolução destes ácidos nas uvas é um indicador importante para verificar os processos de maturação das uvas (LAMIKANRA; INYANG; LEONG, 1995). Essa análise também é útil na produção de vinhos, pois permite o controle da evolução da acidez em diferentes etapas do processo de vinificação, como fermentação alcoólica, fermentação malolática, e envelhecimento, entre outros. O teor de ácido tartárico é um parâmetro crítico a ser controlado na estabilização do vinho. Além disso, esses ácidos orgânicos são relevantes na detecção de alterações no vinho, uma vez que mudanças no conteúdo desses ácidos podem indicar modificações no vinho, como por exemplo, o aumento dos níveis de ácidos acéticos e lácticos (MATO; SUÁREZ-LUQUE; HUIDOBRO, 2005).

### 2.5.3 Compostos fenólicos

A composição fenólica de vinhos e sucos de uva se originam majoritariamente dos compostos fenólicos extraídos da película da baga da uva e em menor concentração da extração das sementes (GARRIDO; BORGES, 2013). De acordo com sua estrutura química, os polifenóis são classificados em flavonóides e não flavonóides (Figura 7).

**Figura 7** - Classificação dos principais grupos de compostos fenólicos presentes em uvas, sucos de uva e vinhos tintos.



Adaptado de (LIMA, 2014).

Os compostos fenólicos encontrados no vinho tinto podem ser classificados em flavonóides e não flavonóides. Flavonóides compreendem flavanóis (catequina, epicatequina e galocatequina), flavonóis (quercetina, miricetina, rutina e kaempferol), antocianidinas (por exemplo, malvidina, petunidina e peonidina), flavonas (luteolina e apigenina), e flavanonas (naringenina). Os fenólicos não-flavonóides consistem em ácidos cinâmicos, tais como os

ácidos cafeico, *p*-cumárico e ferúlico; e ácidos benzoicos como os ácidos gálico, vanílico e siríngico. E por fim os estilbenos, representado pelo resveratrol (ANDERSEN, 2006).

Em um estudo analisando sucos de uvas cultivadas na região semiárida do VSF, os compostos bioativos que apresentaram alta concentração foram procianidina B1, ácido cafeico e trans-resveratrol, e alta atividade antioxidante, relacionada à grande concentração de malvidina, cianidina, catequina e ácidos cafeico, cinâmico e gálico (LIMA et al., 2015).

Em outro estudo, neste caso, analisando vinhos tintos Syrah do VSF, estes foram caracterizados com altas concentrações de quercetina, flavonóis totais, taninos poliméricos, petunidina e malvidina (DE OLIVEIRA et al., 2019a). E em vinhos Tempranillo do VSF, a atividade antioxidante estava correlacionada com o conteúdo de procianidina B1, petunidina-3-glucósido e cianidina-3,5-diglucósido das amostras (DUTRA et al., 2018).

#### 2.4.6.1 Compostos flavonoides

Nos vinhos tintos, o principal componente desta classe de fenólicos são as antocianinas (IVANOVA-PETROPULOS et al., 2015; LORRAIN et al., 2013), são pigmentos glicosilados responsáveis pelas cores laranja, púrpura, vermelha e azul de uvas e vinhos tintos jovens. Malvidina, delphinidina, peonidina, cianidina, petunidina e pelargonidina são formas de antocianinas já identificadas em uvas e vinhos (HE et al., 2010). Os perfis de antocianinas das cultivares de uvas poderá variar entre safras, devido as condições climáticas; especialmente a radiação solar, temperatura e fatores agronômicos (BUSSE-VALVERDE et al., 2010).

As antocianinas diferem entre si por terem diferentes substituintes do anel B conforme mostrado na Tabela 2. São constituídas essencialmente por estruturas de antocianidinas ou também denominadas de agliconas, que são formadas por um anel benzênico, ligado a um anel heterocíclico que contém oxigênio, que por sua vez, está ligado a um terceiro anel aromático. Quando as antocianidinas são encontradas na forma glicosilada (ligadas a moléculas de açúcares, mais comumente de glicose, na posição 3 do anel aromático) elas são chamadas de fato, de antocianinas (KONCZAK, I.; ZHANG, 2004).

**Tabela 2** - Estrutura molecular da antocianina e as principais encontradas nas uvas *Vitis vinifera*.

	<b>Antocianina</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>
	Pelargonina-3-O-glicosídeo	H	H
	Cianidina-3-O-glicosídeo	OH	H
	Delfinidina-3-O-glicosídeo	OH	OH
	Malvidina-3-O-glicosídeo	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
	Peonidina-3-O-glicosídeo	OCH <sub>3</sub>	H

Encontradas naturalmente em flores, frutos e folhas de cores cromáticas, as antocianinas são consideradas substâncias de potencial nutricional devido à sua aparente capacidade de limpar espécies reativas de oxigênio (ROS) (AGATI et al., 2012; DZHANFEZOVA et al., 2020), também são um dos corantes vegetais mais utilizados na indústria de alimentos, as quais são extraídas a partir de uvas, morangos, maçãs, rabanetes, entre outros. Nas uvas, essas antocianinas estão presentes na película da baga da uva, com exceção daquelas denominadas tintureiras, onde também são encontradas na polpa da fruta. Cultivares de uvas finas, da variedade *Vitis vinifera*, sintetizam apenas antocianinas na forma de 3-monoglicosídeos, enquanto nas uvas americanas da variedade *Vitis labrusca* e híbridas são encontradas tanto as formas 3-monoglicosídeos, quanto 3,5-diglicosídeos (HE et al., 2010).

Os flavanóis, por sua vez, são polifenóis polimerizados, também chamados de pro-antocianinas, que são os principais responsáveis pela adstringência, amargor e estrutura dos vinhos, os quais desempenham importante papel na estabilização da cor dos vinhos durante o processo de envelhecimento. Os compostos que compõe a mais complexa subfamília dos flavonóides variam de simples monômeros, dos quais os mais abundantes são (+) catequina e (-) epicatequina (MA et al., 2016). A Tabela 3 apresenta a estrutura molecular dos flavanóis e os principais tipos encontrados em uvas e vinhos.

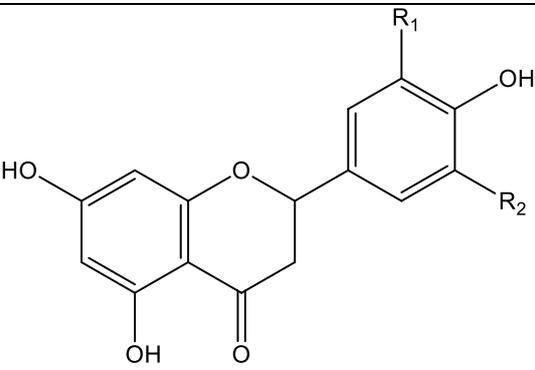
**Tabela 3** - Principais flavanóis encontrados nas uvas *Vitis Vinifera*.

	<b>Flavanóis</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>
	Catequina	OH	H	H
	Epicatequina	H	OH	H

A catequina é reportada como principal flavanol monomérico por SERUGA, NOVAK E JAKOBEK (2011). Em sucos de uva e vinhos comerciais de variedades de uvas cultivadas no Nordeste do Brasil, os autores encontraram resultados diferentes de produtos de outras regiões do mundo, principalmente nos altos valores de (-) epigallocatequina e ácido trans-cafárico. O potencial bioativo apresenta relação com a alta atividade antioxidante, especialmente nas amostras de vinhos tintos, sendo os valores superiores aos vinhos de diferentes regiões do mundo (PADILHA et al., 2017).

O vinho tinto também contém quantidades apreciáveis de flavonóis, tais como a quercetina, a miricetina e o kaempferol (MAKRIS et al., 2006) (Tabela 4). Em vinhos da cultivar Syrah foram encontradas concentrações de 11,73 mg de quercitina/100g de amostra de vinhos brasileiros e 18,52 mg de quercitina/100g em vinhos chilenos (GRANATO; KATAYAMA; DE CASTRO, 2011).

**Tabela 4** - Estrutura molecular dos flavonóis encontrados no vinho.

	<b>Flavonóis</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>
	Kaempferol	H	H
	Quercitina	OH	H
	Miricetina	OH	OH

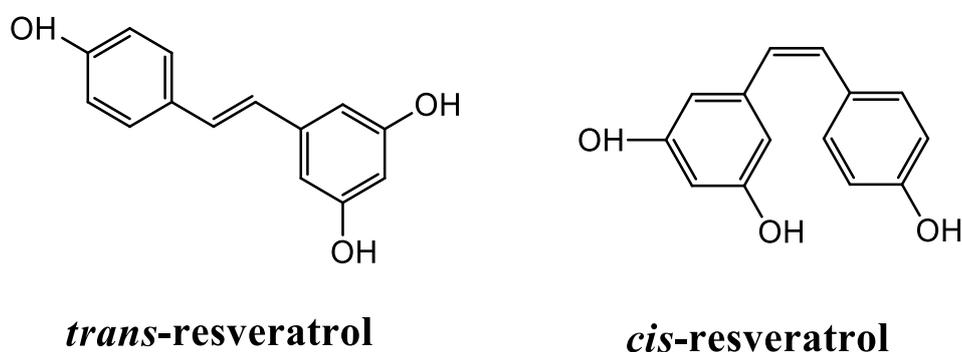
#### 2.4.6.2 Compostos não-flavonoides

O grupo dos não-flavonoides caracterizam-se por possuir um anel benzênico, um grupamento carboxílico e uma ou mais hidroxila e/ou metoxila. Tanto na uva quanto no vinho, os principais subgrupos são: ácidos hidroxibenzóicos, ácidos hidroxicinâmicos e estilbenos. Embora esses compostos não exerçam influência direta no sabor dos vinhos, estão implicados no aparecimento de fenóis voláteis quando da ação de determinados microrganismos (RIBÉREAU-GAYON, et al., 2003).

No que diz respeito aos ácidos benzóicos destacam-se o ácido gálico, e ácidos cinâmicos que possuem nove átomos de carbono, como o ácido caféico e *p*-cumárico e as cumarinas, derivadas dos ácidos cinâmicos por ciclização da cadeia lateral do ácido *p*-cumárico (SOARES, 2002).

Quanto ao grupo dos estilbenos, estes são conhecidos por apresentarem na sua estrutura dois anéis benzênicos ligados por uma cadeia contendo um etanol ou etileno. Os estilbenos estão presentes nas cascas das uvas e tem como principal representante o resveratrol nas formas isoméricas *cis* e *trans* (GRESELE et al., 2011). A sintetização do resveratrol ocorre naturalmente pela planta: *trans*-resveratrol (*trans*-3,5,4'-trihidroxiestilbeno) e *cis*-resveratrol (*cis*-3,5,4'-trihidroxiestilbeno) (Figura 8). O isômero *trans*-resveratrol é convertido para *cis*-resveratrol em presença da luz visível, sendo o primeiro mais estável (SAUTTER et al., 2005).

**Figura 8** - Estrutura molecular dos compostos *trans*-resveratrol e *cis*-resveratrol.



Fonte: (ALI et al., 2010) adaptado.

A quantidade de resveratrol encontrada no vinho depende daquela encontrada na uva, bem como de fatores como clima, tipo da cultivar e prática enológicas. Apesar desse composto não possuir relação com a qualidade sensorial do vinho nem tampouco na sua estabilidade, seu interesse está muito mais direcionado as inúmeras pesquisas em razão da sua comprovada atividade biológica (ALI et al., 2010).

A variedade dos efeitos biológicos do resveratrol é causada principalmente por a abundância e diversidade de alvos moleculares deste composto (KURŠVIETIENĖ, 2016). Estudos mostram diversos efeitos benéficos do resveratrol, tais como efeito cardioprotetor (HUNG, 2000), antiplaquetário (KIRK et al., 2000), em pacientes com doença arterial coronária (DAS; PATEL; OUDIT, 2013; DYCK et al., 2019), redutores de glicose no sangue (SADI; BOZAN; YILDIZ, 2014), contra a obesidade (LASA et al., 2012), efeitos antiproliferativos, antimigratórios e prooxidativos de células cancerígenas (PAUNOVIĆ et al., 2021) e efeitos neuroprotetores em pacientes com Alzheimer (SUN; WANG; SUN, 2010).

#### **2.5.4 Elementos minerais**

A composição mineral do vinho é um campo de estudo importante para entender sua qualidade e as características organolépticas. De acordo com estudos, os vinhos tintos apresentam uma composição química mais complexa e, geralmente, apresentam concentrações mais elevadas de minerais do que os vinhos brancos (BOTELHO et al., 2021; SOLEAS; DIAMANDIS; GOLDBERG, 1997). Essa concentração pode ser afetada por fatores como o clima, o solo e as práticas de cultivo adotadas na vinha e varia de acordo com a região vitivinícola de origem e com a variedade de uva utilizada na produção. Alguns minerais, como ferro e zinco, podem afetar as características organolépticas do vinho, enquanto outros, como o cálcio e o magnésio, têm sido associados a efeitos benéficos para a saúde humana (DANI et al., 2012; TARIBA, 2011).

O conteúdo mineral em vinhos depende de alguns aspectos, incluindo condições climáticas, práticas vitivinícolas e enológicas (BOTELHO et al., 2021), geoquímica do solo e porta-enxerto da videira (CATARINO et al., 2018) além dos procedimentos de fabricação e armazenamento (HOPFER et al., 2013). Assim, a análise de minerais é fundamental para compreender a composição química do vinho, pois a depender da concentração encontrada, pode estar associado a efeitos antioxidantes (DANI et al., 2012) ou podem causar danos à saúde dos consumidores (TARIBA, 2011), bem podem afetar negativamente a qualidade do vinho causando instabilidade e alterações de cor e sabor (OLIVEIRA et al., 2018).

### **2.6 INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA CARACTERIZAÇÃO DE VINHOS**

Assim, devido à complexidade e variabilidade química do vinho, o uso de métodos analíticos robustos se faz necessário para a identificação e quantificação dos constituintes químicos, bem como a caracterização de vinhos de acordo com sua região produtora.

#### **2.6.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência**

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) é a técnica mais utilizada para identificação e quantificar de compostos em vinhos, por meio da “impressão digital cromatográfica”. Esta técnica é aceita desde a década de 90 pela Organização Mundial de Saúde (OMS) para a análise e produtos naturais (ALAERTS et al., 2007; GAN, 2006).

Alguns métodos foram desenvolvidos ao longo desse tempo com o objetivo de analisar vinhos brancos, bem como para cascas e sementes de uvas (REVILLA; RYAN, 2000), para separação de antocianinas em uvas e vinhos tintos (REVILLA et al., 2011), para a determinação de quercetina, ácido gálico, ácido cafeico e ácido p-cumárico em vinhos brasileiros (DIAS; DAVID; DAVID, 2016) e de maneira mais específica, (PADILHA et al., 2017) validou um método para a determinação da composição fenólica de vinhos produzidos na região do Vale Submédio do São Francisco, considerando o clima atípico (clima tropical) para a produção de uvas.

Contudo, ainda que a CLAE seja o método analítico mais utilizado para estudos de quantificação de compostos químicos em alimentos e bebidas, há uma crescente preocupação com o meio ambiente em relação ao uso de solventes orgânicos como metanol, etanol e acetonitrila, bem como aos subprodutos tóxicos gerados. Isto tem motivado pesquisadores a criar estratégias que sejam menos prejudiciais ao ecossistema (PRADO, 2003).

## **2.6.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio**

A utilização da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para análise de produtos alimentícios vem crescendo ao longo dos últimos anos (VAN DUYNHOVEN et al., 2010). A rapidez na análise sem necessidade de destruição da amostra, facilidade na execução e possibilidade de identificar todos os compostos em uma única análise, são as principais vantagens dos espectrômetros de baixo campo sobre os métodos convencionais (COLNAGO et al., 2007).

Estudos utilizando a Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) como ferramenta de caracterização de vinhos através de suas "assinaturas" ou "impressões digitais" são datados desde a década de 80 (GUMP; PRUETT, 1993; MARTIN et al., 1988). A autenticidade tem sido uma direção de pesquisa prioritária em todo o mundo há séculos, e sendo o vinho a bebida mais adulterada, segundo dados da Comissão Europeia (POPÎRDĂ et al., 2021), estudos direcionados para desenvolvimento de métodos que facilitem o monitoramento da autenticidade deste produto para correlacionar qualquer tipo de adulteração (seja diluição do vinho com água, adição de álcool, uso de substâncias para realçar a cor ou os sabores, chaptalização, entre outros) (HOLMBERG, 2010) que podem levar a mudanças na estrutura do vinho (CUADROS-INOSTROZA et al., 2010), para acompanhar o processo de vinificação (LÓPEZ-RITUERTO et al., 2022), bem como para obter a chamada "impressão

digital” de uma região vinícola (ALVES FILHO et al., 2022; DULEY et al., 2021; GOUGEON et al., 2018; MAGDAS et al., 2019).

As vantagens da RMN  $^1\text{H}$  para obtenção da “impressão digital” de vinho são: (I) técnica rápida e não destrutiva, o baixo volume de amostra necessário, (II) determinação e identificação rápida e simultânea de uma ampla gama de diferentes metabólitos no vinho, (III) permite a identificação de compostos desconhecidos com alta reprodutibilidade e (IV) proporciona a melhor combinação de rápida aquisição de dados e capacidade preditiva. No entanto, esta técnica também apresenta as seguintes desvantagens: (I) altos custos de instrumentação e requer um analista com alta experiência, (II) exige experiência para a interpretação e manipulação de dados combinado a técnicas quimiométricas (grande quantidade de dados) e (III) requer a otimização da supressão do sinal de água em amostras (RÍOS-REINA et al., 2021).

### **2.6.3 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)**

A Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) é uma técnica analítica utilizada para determinar a concentração de elementos metálicos em uma amostra. É baseada na medida da quantidade de luz absorvida por átomos de um elemento específico em um comprimento de onda específico, quando submetidos a uma fonte de radiação. O processo envolve a atomização da amostra em uma chama ou em um forno de grafite, onde os átomos são vaporizados e excitados a um estado energético mais elevado. Em seguida, a radiação de uma fonte de luz específica é transmitida através da amostra e a quantidade de luz absorvida é medida por um detector. A quantidade de luz absorvida é proporcional à concentração do elemento presente na amostra, permitindo que a concentração do elemento seja quantificada com precisão (MOHD FAIRULNIZAL et al., 2019).

A análise de traços de elementos metálicos em amostras é amplamente realizada em áreas como análise ambiental, análise de alimentos e bebidas, análise clínica, metalurgia e indústria farmacêutica, entre outras. Essa análise é frequentemente realizada por meio de técnicas como atomização de chama (F-AAS), forno de grafite (GF-AAS), espectrometria de emissão óptica de plasma acoplada indutivamente (ICP-OES) e espectrometria de massa (ICP-MS) (BOSCHETTI et al., 2013; BOTELHO et al., 2021; DURGUTI et al., 2020). Dentre essas técnicas, a F-AAS é a mais utilizada devido à sua sensibilidade, simplicidade e baixo custo (BOSCHETTI et al., 2013). A F-AAS é eficaz na determinação de minerais maiores (encontrados em concentrações mais elevadas no vinho) e de minerais menores e traços

(encontrados em menor concentração em vinhos), sendo utilizada na análise de metais em sucos e bebidas de frutas (POHL et al., 2018). A Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) estabelece limites máximos de 5 mg/L e 1 mg/L para Zn e Cu, respectivamente, mas não estabelece limites para todos os minerais (OIV, 2015).

Assim, devido à complexidade e ao volume de dados gerados pelas técnicas instrumentais, torna-se necessário o uso de ferramentas estatísticas e matemáticas, como as ferramentas quimiométricas, para facilitar a interpretação dos dados multivariados e extrair o máximo de informação possível.

## 2.7 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A quimiometria, ou análise multivariada, tem como objetivo auxiliar na interpretação de dados complexos, permitindo uma compreensão mais completa dos resultados obtidos (NICOLAÏ et al., 2014).

A Análise de Componentes Principais (ACP) tem sido usada em vários estudos, por exemplo, interpretar dados relacionados a perfis químicos e sensoriais (PARPINELLO et al., 2015) e para distinguir a origem varietal e / ou geográfica (ZIÓŁKOWSKA; WĄSOWICZ; JELEŃ, 2016), sendo uma técnica aplicável para controlar a qualidade de bebidas derivadas de uvas como sucos e vinhos (COELHO et al., 2018).

As técnicas de análise estatística multivariada são poderosas ferramentas ao investigar amostras complexas como o vinho (SAURINA, 2010). A ACP trata-se de uma das mais comuns técnicas utilizadas na análise multivariada, pois visa reduzir um conjunto de dados aos seus componentes principais e identificando similaridades (VANHATALO; KULAHCI, 2016).

A partir da ACP pode-se separar produtos como açúcares e ácidos orgânicos durante a fermentação do mosto (fermentação alcoólica), e na segunda fermentação (malolática) observa-se a transformação do ácido málico em ácido láctico (GARDE-CERDÁN et al., 2011).

Por fim, ressalta-se que curiosidade do ser humano pelo vinho é tão antiga que se considera anterior a qualquer registro escrito, contudo, há evidências históricas de que vinho e vinificação datam de muitos milênios e que há tempos existem apreciadores do mistério e da magia de bom vinho.

Desde muito tempo percebe-se que alguns lugares parecem produzir vinhos muito melhores do que em outros, até mesmo quando as características gerais da geografia e do clima

são similares (MEINERT, 2018). As características do vinho que traz referência ao local de produção têm sido referidas como “terroir”, que abrange um amplo conceito. Sabe-se que “terroir” compreende uma interação complexa de clima, solo, geologia e viticultura, todas as quais influenciam o caráter e qualidade de um vinho (MEINERT, 2018). Embora esse termo tenha se originado na França, atualmente está sendo usado por inúmeros países para obter uma indicação geográfica legalmente definida e protegida visando identificar onde as uvas dos vinhos produzidos foram cultivadas (MACQUEEN, MEINERT 2006; SWINCHATT, HOWELL 2018).

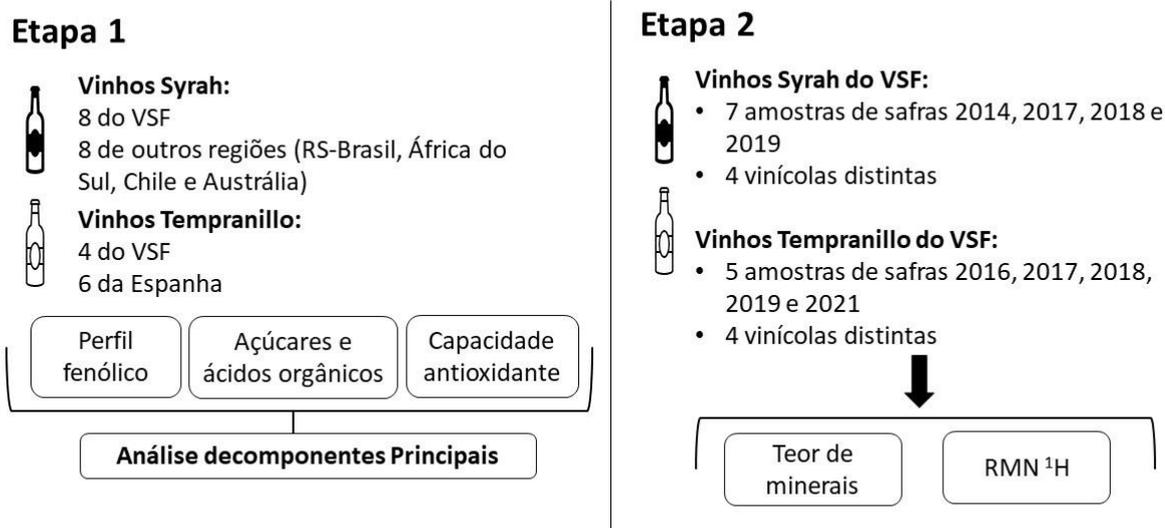
Por fim, consta-se a necessidade de estudos que fortaleçam a Origem Geográfica de vinhos tintos elaborados no IP-Vale Submédio do São Francisco, uma vez que as pesquisas estão mais voltadas para a caracterização de vinhos do Sul do Brasil ou de vinhos internacionais elaborados em regiões de clima temperado. Contudo, sabe-se que as diferenças climáticas inerentes ao clima tropical exigem o desenvolvimento de pesquisas destinadas a encontrar características químicas específicas dos vinhos desta região com o intuito de identificar possíveis marcadores de tipicidade.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 DESENHO EXPERIMENTAL

O desenho experimental desta pesquisa foi dividido basicamente em 2 etapas (Figura 9). A primeira etapa compreendeu a comparação de vinhos elaborados no Vale do Submédio São Francisco das cultivares Syrah e Tempranillo com vinhos elaborados em outras regiões vinícolas também das cultivares Syrah e Tempranillo. Esta etapa da pesquisa foi realizada no Laboratório de bebidas do IF-Sertão. A segunda fase experimental consistiu em identificar constituintes químicos por meio da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, realizada no Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise-LMCA da UFPB. Além da quantificação dos minerais: Potássio, Magnésio, Manganês, Cobre e Zinco, realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais-Lacom da UFPB.

**Figura 9** - Delineamento experimental do estudo.



### 3.1.2 Amostras de vinhos tintos varietais comerciais

Os vinhos das cultivares Syrah e Tempranillo do Vale Submédio do São Francisco foram cedidos por quatro vinícolas e coletados no momento de uma das visitas à campo em março de 2020. Foram coletadas três garrafas de cada vinho e armazenados no Laboratório de Bebidas do IF-Sertão para posterior análises. A escolha das safras se deu pela disponibilidade de estoque. As amostras de vinhos de outras regiões do mundo (Chile, África do Sul, Espanha e Austrália) foram disponibilizadas do banco de amostras do Laboratório de Bebidas do IF-Sertão. As amostras foram codificadas de acordo com a cultivar, safra e região/país. Exemplo: S14V4 (Syrah, safra 2014, vinícola 4), T07SPA (Tempranillo, safra 2007, Espanha), conforme apresentado na Tabela 5.

**Tabela 5** - Especificações das amostras de acordo com o país, ano e cultivar.

<b>Código da amostra</b>	<b>Região ou País</b>	<b>Varietal</b>	<b>Safra</b>	<b>% Alcoólico</b>
S14V4	Vinícola 4 VSF	Syrah	2014	12
S17V2	Vinícola 2 VSF	Syrah	2017	12
S18V2	Vinícola 2 VSF	Syrah	2018	13
S18V4	Vinícola 4 VSF	Syrah	2018	12
S19V1	Vinícola 1 VSF	Syrah	2019	13
S19V2	Vinícola 2 VSF	Syrah	2019	13
S19V3	Vinícola 3 VSF	Syrah	2019	12
S16V21	Vinícola 2 VSF	Syrah	2016	14
S16V22	Vinícola 2 VSF	Syrah	2016	14
S14BR	Vinho brasileiro	Syrah	2014	13,5
S14SAF1	Vinho africano	Syrah	2014	13,8
S14SAF2	Vinho africano	Syrah	2014	UN
S17SAF	Vinho africano	Syrah	2017	13,5
S11CHI	Vinho chileno	Syrah	2011	14
S14CHI	Vinho chileno	Syrah	2014	14,3
S16CHI	Vinho chileno	Syrah	2016	14,5
S12AUT	Vinho australiano	Syrah	2012	14
T16V4	Vinícola 4 VSF	Tempranillo	2016	12
T17V3	Vinícola 3 VSF	Tempranillo	2017	12
T18V4	Vinícola 4 VSF	Tempranillo	2018	12
T19V1	Vinícola 1 VSF	Tempranillo	2019	13
T21V1	Vinícola 1 VSF	Tempranillo	2021	13
T07SPA	Vinho espanhol	Tempranillo	2007	13
T08SPA	Vinho espanhol	Tempranillo	2008	13
T12SPA1	Vinho espanhol	Tempranillo	2012	13,7
T12SPA2	Vinho espanhol	Tempranillo	2012	13,5
T15SPA	Vinho espanhol	Tempranillo	2015	14
T16SPA	Vinho espanhol	Tempranillo	2016	13,5

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Determinação de ácido orgânicos, açúcares e compostos fenólicos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência/ DAD/RID

Todas as análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) foram realizadas utilizando um sistema de Cromatógrafo Infinity LC Agilent 1260 (Agilent Technologies, Santa Clara - EUA) acoplado a um detector de índice de refração (RID) (modelo G1362A) e um detector de matriz de diodos (DAD) (modelo G1315D). Os dados foram processados utilizando o software OpenLAB CDS ChemStation Edition (Agilent Technologies, Santa Clara - EUA). O cromatógrafo foi equipado com uma bomba de solvente quaternária (modelo G1311C), desgaseificador, amostrador automático (modelo G1329B) e compartimento de coluna termostática (modelo G1316A). As condições de separação cromatográfica dos compostos fenólicos foram realizadas em uma coluna Zorbax Eclipse Plus RP-C18 (100 × 4,6 mm, 3,5 μm) e na pré-coluna Zorbax C18 (12,6 x 4,6 mm, 5 μm). A temperatura da coluna foi ajustada em 35 °C. O vinho tinto foi previamente diluído em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pH=2,0 (fase A) a uma proporção de 1:3 e injetado. As fases móveis para detecção de compostos fenólicos consistiam em água acidificada com ácido fosfórico 0,1 M (pH = 2,0, fase A) e metanol acidificado com ácido fosfórico 0,5% (fase B); foi utilizada uma vazão de 0,8 mL.min<sup>-1</sup>. A eluição foi completada em 33 min usando um gradiente: 0-5 min: 5% B; 5-14 min: 23% B; 14-30 min: 50% B; e 30-33 min: 80% B (retorno às condições iniciais). Os compostos catequina, epicatequina, epigallocatequina gallate, epicatequina gallate, procianidina B1, procianidina B2, e procianidina A2 foram detectados a 220 nm. Ácidos gálico e xarínico, hesperidina, cis-resveratrol e naringenina foram detectados a 280 nm. Ácido caftárico, ácido cafeico, ácido clorogênico, ácido p-cumárico e trans-resveratrol foram detectados a 320 nm. Quercetina 3-glucósido, rutina e kaempferol foram detectados em 360 nm. Malvidina 3-glucósido, cianidina 3-glucósido, pelargonidina 3-glucósido, peonidina 3-glucósido, petunidina 3-glucósido e delphinidina 3-glucósido foram detectados a 520 nm, de acordo com metodologia validada por Padilha et al. (2017b).

A separação, identificação e quantificação de ácidos orgânicos e açúcares foram determinadas simultaneamente em CLAE-DAD/RID usando a metodologia validada por (Coelho et al., 2018). O vinho tinto foi previamente diluído em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4 mmol) a uma proporção de 1:3 e injetado. Uma coluna de troca iônica Hi-Plex H da Agilent (300 × 7,7 mm) com partículas internas de 8,0 μm foi utilizada e protegida por uma pré-coluna PL Hi-Plex H

(5 × 3 mm) (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA). A temperatura do forno da coluna foi mantida a 70 °C. O volume da amostra injetada foi de 10 µL e o fluxo de solvente foi de 0,6 mL min<sup>-1</sup>. A fase móvel foi uma solução de 4 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Foram detectados ácidos orgânicos em um DAD (210 nm), e açúcares usando um RID. Todos os açúcares e ácidos quantificados mostraram curvas de calibração com R<sup>2</sup> > 0,997. Os limites de detecção e quantificação para todos os compostos avaliados foram LOD < 0,044 g L<sup>-1</sup> e LOQ < 0,151 g L<sup>-1</sup>, respectivamente. As análises foram realizadas no Laboratório de água e bebidas do Instituto Federal do Sertão Pernambuco - Campus Petrolina.

### 3.2.3 Avaliação da capacidade antioxidante dos vinhos

De acordo com (GRANATO et al., 2018), estudos de triagem de compostos fenólicos associados à capacidade antioxidante precisam usar métodos diferentes para comparar resultados de forma mais efetiva. Assim, o trabalho utilizou dois métodos de determinação da capacidade antioxidante em vinhos.

#### 4.2.3.1 Ensaio DPPH

A capacidade sequestrante de radicais livres pelo DPPH\* foi determinada em triplicata utilizando o método descrito por Rufino et al. (2007). O padrão analítico Trolox foi utilizado para construir a curva analítica e os resultados foram expressos como equivalentes Trolox por litro de vinho (mmol TEAC L<sup>-1</sup>). Para realizar o método, as amostras de vinho foram diluídas com água deionizada na proporção de 1:20. A atividade do radical DPPH (1,1-difenil-2-picrilidrazil) foi medida pela extinção dos máximos de absorção a 517 nm. A absorvância da solução do radical livre foi determinada antes e depois da adição de amostras de vinho tinto. Todas as leituras de absorvância foram feitas usando um espectrofotômetro UV-Vis 2000A (Instrutherm, Brasil).

#### 4.2.3.2 Ensaio FRAP

O método FRAP (*Ferric Reducing Antioxidant Power*) compreende outro método comumente utilizado para medir a capacidade antioxidante de frutos. A capacidade antioxidante *in vitro* foi avaliada utilizando o poder antioxidante redutor Ferric (FRAP) por Kim, Guo e

Packer (2002). O sulfato ferroso padrão analítico foi usado para construir as curvas de calibração. Os resultados foram expressos em mmol de  $\text{Fe}^{2+}$  por litro de vinho tinto ( $\text{mmol Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ ). O reagente FRAP foi preparado em 300 mmol  $\text{L}^{-1}$  de tampão acetato (pH 3,6), 10 mmol  $\text{L}^{-1}$  TPTZ (2,4,6-tris(2-piridil)-s-triazina) em uma solução de 40 mmol  $\text{L}^{-1}$  HCl e 20 mmol  $\text{FeCl}_3$ . O vinho tinto (90  $\mu\text{L}$ ) e 270  $\mu\text{L}$  de água ultrapura foram misturados com 2,7 mL de reagente FRAP. Eles foram posteriormente misturados em um tubo e incubados por 30 minutos em um bloco de termodigestor (Bioplus IT-2002, Barueri, SP, Brasil). A absorvância foi medida a 595 nm. O complexo formado por esta reação possui uma coloração azul intensa, com absorção máxima a 593 nm. Todas as leituras de absorvância foram feitas usando um espectrofotômetro UV-Vis 2000A (Instrutherm, Brasil).

### **3.2.4 Identificação e quantificação de elementos minerais por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)**

Inicialmente, as amostras foram submetidas à digestão a quente (70 °C) com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, utilizando uma solução composta por 5 mL de vinho, 2 mL de peróxido de hidrogênio a 30% e 1 mL de ácido nítrico a 65% até a descoloração da amostra. Após a descoloração, o material digerido foi dissolvido em 50 mL de água ultrapura e filtrado em papel filtro qualitativo, seguindo a metodologia descrita por Boschetti et al. (2013) adaptado por Dutra (2018).

A determinação dos minerais foi feita utilizando o espectrômetro de absorção atômica AA500 equipado com atomizador de chama (F-AAS) da Shimadzu, com injetor automático de amostras. Os dados foram processados utilizando o software AAWin (PG Instruments). A detecção dos minerais estudados foi feita em chama de ar-acetileno, com acetileno de alta pureza (99,0% v/v) (White Martins, Brasil) como combustível. Os comprimentos de onda das lâmpadas foram: K (766.5), Mg (285.2), Mn (279.5), Cu (324.8), e Zn (213.9).

### **3.2.5 Identificação de compostos orgânicos por Espectroscopia de ressonância magnética nuclear**

Os ácidos orgânicos, fenólicos, açúcares e álcoois contidos nos vinhos foram identificados seguindo os dados da literatura. Para isto, as amostras de vinho foram previamente liofilizadas (1 mL) e posteriormente redissolvidas em 0,05 mL de água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Uma

gota da solução de TMSP-2,2,3,3-D4 0,1% (Sodium-3-trimethylsilyl-propionate) foi adicionada às amostras e às soluções padrão como referência do  $\delta = 0.00$  ppm.

Os espectros foram obtidos em aparelho de Ressonância Magnética Nuclear Bruker operando a 400 MHz para  $^1\text{H}$ . Os parâmetros utilizados foram: pulsos calibrados a  $90^\circ$ , 4 varreduras, uma janela espectral de 20,0 ppm, tempo de aquisição de 4,08 s, atraso de relaxamento de 2 s. Foram feitas utilizando a sequência de pulsos NOESY para suprimir a água ( $\delta$  4,75) com base nas rotinas padrão da Bruker, incluindo travamento, LOCK, ATMA, GETPROSOL e controle de temperatura por 5 minutos. A análise dos dados foi realizada com o programa TopSpin 3.5 (Bruker BioSpin Corp., MA, EUA) e o processamento dos dados foi realizado pelo software MestreNova 14.2.

### 3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Na análise descritiva, a média foi utilizada como medida de tendência central e o desvio padrão como medida de dispersão. Para analisar os dados de compostos fenólicos, açúcares, ácidos orgânicos, capacidade antioxidante e minerais, inicialmente foi realizado o teste de normalidade Kolmogorov-Smirnov para avaliar se os dados obtidos apresentavam distribuição normal. O teste de Levene foi aplicado para avaliar se os dados satisfaziam a suposição de homoscedasticidade (variância igual), este é um pressuposto da ANOVA (análise de variância). E para comparação de média foi realizado o teste de Tukey para determinar diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), utilizou-se o R Studio para aplicar todos os testes. No intuito de analisar a correlação entre as variáveis (compostos fenólicos, FRAP, açúcares e ácidos) foi realizada a análise multivariada utilizando a técnica de Análise de Compostos Principais (ACP) no software Past 4.09.

## REFERÊNCIAS

- AGATI, G. et al. Flavonoids as antioxidants in plants: Location and functional significance. **Plant Science**, v. 196, p. 67–76, nov. 2012.
- AITH BARBARÁ, J. et al. Volatile profile and aroma potential of tropical Syrah wines elaborated in different maturation and maceration times using comprehensive two-dimensional gas chromatography and olfactometry. **Food Chemistry**, v. 308, p. 125552, mar. 2020.
- ALEIXANDRE-TUDO, J. L.; DU TOIT, W. Cold maceration application in red wine production and its effects on phenolic compounds: A review. **LWT - Food Science and Technology**, v. 95, p. 200–208, set. 2018.
- ALENCAR, N. M. M. et al. Influence of maceration time on phenolic compounds and antioxidant activity of the Syrah must and wine. **Journal of Food Biochemistry**, v. 42, n. 2, p. e12471, abr. 2018.
- ALI, K. et al. Metabolic constituents of grapevine and grape-derived products. **Phytochemistry Reviews**, v. 9, n. 3, p. 357–378, set. 2010.
- ALVES FILHO, E. G. et al. <sup>1</sup>H NMR and LC-MS-based metabolomic approach for evaluation of the seasonality and viticultural practices in wines from São Francisco River Valley, a Brazilian semi-arid region. **Food Chemistry**, v. 289, p. 558–567, ago. 2019.
- ALVES FILHO, E. G. et al. <sup>1</sup>H NMR and UPLC-HRMS-based metabolomic approach for evaluation of the grape maturity and maceration time of Touriga Nacional wines and their correlation with the chemical stability. **Food Chemistry**, v. 382, p. 132359, jul. 2022.
- ANDERSEN, O.; MARKHAM, K. **Flavonoids: chemistry, biochemistry and applications**. CRC Press, Boca Raton, 2006.
- BARBARÁ, J. A.; ALEGRE, P. **Avaliação da influência da maturação e da maceração sobre o perfil fenólico e volátil do vinho tinto Syrah do vale do São Francisco através do emprego de técnicas cromatográficas**. p. 182. Tese. – Instituto de Química, Porto Alegre, 2019.
- BEVERLAND, M. Wine Tourism: A Tale of Two Conferences. **International Journal of Wine Marketing**, v. 12, p. 63-74, 2020.
- BISSON, L. F. et al. The present and future of the international wine industry. **Nature**, v. 418, p. 696-699, 2002.
- BORGHEZAN, Marcelo. Formação e maturação da uva e os efeitos sobre os vinhos: Revisão. **Ciência e Técnica Vitivinícola**, v. 32, n. 2, 2017.
- BOSCHETTI, W. et al. Detection of the origin of Brazilian wines based on the determination of only four elements using high-resolution continuum source flame AAS. **Talanta**, v. 111, p. 147–155, 2013.

BOTELHO, M. et al. Mechanical pruning and soil organic amendments in vineyards of ‘Syrah’: effects on wine mineral composition. **Ciência e Técnica Vitivinícola**, v. 36, n. 2, p. 151–162, 2021.

BRASIL. Complementação dos padrões de identidade e qualidade do vinho e dos derivados da uva e do vinho (Instrução Normativa nº 14, de 8 de fevereiro de 2018). **Diário Oficial da União**, 2018.

BRASIL. INPI concede IG para vinhos do Vale do São Francisco. **Ministério do Desenvolvimento, Indústria, Comércio e Serviços**. Brasília-DF, 1 nov. 2022. Disponível em: INPI concede IG para vinhos do Vale do São Francisco — Instituto Nacional da Propriedade Industrial (www.gov.br). Acesso em: 10 jan. 2023.

BRASIL. Lei Nº 7.678, de 8 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados de uva e do vinho. **Diário oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília – DF, 8 Nov. 1988. Regulamentada pelo Decreto Nº 8.198, de 20 de Fevereiro de 2014.

BRUCH, K. L. **A História do Direito do Vinho no Brasil**. v.9, 2018. Disponível em: <https://preo.u-bourgogne.fr/territoiresduvin/index.php?id=1571>. Acesso em: 10 fev. 2023.  
BUSSE-VALVERDE, N. et al. Effect of Different Enological Practices on Skin and Seed Proanthocyanidins in Three Varietal Wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 21, p. 11333–11339, 2010.

CAMARGO, U. A.; TONIETTO, J.; HOFFMAN, A. Progressos na viticultura brasileira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, 2011.

CATARINO, S. et al. Mineral Composition through Soil-Wine System of Portuguese Vineyards and Its Potential for Wine Traceability. **Beverages**, v. 4, n. 4, p. 85 -90, 2018.  
COELHO, E. M. et al. Simultaneous analysis of sugars and organic acids in wine and grape juices by HPLC: Method validation and characterization of products from northeast Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 66, p. 160–167, 2018.

COLNAGO, L. A. et al. High-Throughput, Non-Destructive Determination of Oil Content in Intact Seeds by Continuous Wave-Free Precession NMR. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 3, p. 1271–1274, 2007.

CUADROS-INOSTROZA, A. et al. Discrimination of Wine Attributes by Metabolome Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 9, p. 3573–3580, 2010.

CUNHA; D.; CARNEIRO, M. J.; KASTENHOLZ, E. “Velho Mundo” versus “Novo Mundo”: Diferentes perfis e comportamento de viagem do enoturista? **Journal of Tourism & Development**, p. 113-128, 2020.

CVEJIĆ, J. et al. Varietal phenolic composition of Probus, Rumenika and Frankovka red wines from Fruška Gora (Serbia) and changes in main compounds during maceration. **European Food Research and Technology**, v. 242, p. 1319-1329, 2016.

DANI, C. et al. Mineral content is related to antioxidant and antimutagenic properties of grape juice. **Genetics and Molecular Research**, v. 11, n. 3, p. 3154–3163, 2012.

- DAS, S. K.; PATEL, V. B.; OUDIT, G. Y. Beneficial Effects of Grape Resveratrol on Serum Adiponectin and Inflammation: Clinical Trial in Patients with Stable Coronary Artery Disease: Editorial to: “Grape Resveratrol Increases Serum Adiponectin and Downregulates Inflammatory Genes in Peripheral Blood Mononuclear Cells: A Triple-Blind, Placebo-Controlled, One-Year Clinical Trial in Patients with Stable Coronary Artery Disease” **Cardiovascular Drugs and Therapy**, v. 27, n. 1, p. 1–4, fev. 2013.
- DE MACÊDO MORAIS, S. et al. Identification of Chemical Markers of Commercial Tropical Red Wine Candidates for the São Francisco Valley Geographical Indication. **Food Analytical Methods**, 2022.
- DE OLIVEIRA, J. B. et al. Chemical and Sensorial Characterization of Tropical Syrah Wines Produced at Different Altitudes in Northeast of the Brazil. **South African Journal of Enology & Viticulture**, v. 40, n. 2, 2019a.
- DE OLIVEIRA, J. B. et al. Chemical characteristics of grapes cv. Syrah ( *Vitis vinifera* L.) grown in the tropical semiarid region of Brazil (Pernambuco state): influence of rootstock and harvest season. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 99, n. 11, p. 5050–5063, 2019b.
- DULEY, G. et al. Regionality in Australian Pinot noir wines: A study on the use of NMR and ICP-MS on commercial wines. **Food Chemistry**, v. 340, 2021.
- DURGUTI, V. Y. et al. Determination of Iron, Copper and Zinc in the Wine by FAAS. **Emerging Science Journal**, v. 4, n. 5, p. 411–417, 2020.
- DURNER, D. Improvement and Stabilization of Red Wine Color. Em: **Handbook on Natural Pigments in Food and Beverages**. [s.l.], p. 239–264, Elsevier, 2016.
- DUTRA, M. DA C. P. et al. Integrated analyses of phenolic compounds and minerals of Brazilian organic and conventional grape juices and wines: Validation of a method for determination of Cu, Fe and Mn. **Food Chemistry**, v. 269, p. 157–165, 2018.
- DYCK, G. et al. The Effects of Resveratrol in Patients with Cardiovascular Disease and Heart Failure: A Narrative Review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, n. 4, p. 904, 2019.
- DZHANFEZOVA, T. et al. Anthocyanin profile, antioxidant activity and total phenolic content of a strawberry (*Fragaria × ananassa* Duch) genetic resource collection. **Food Bioscience**, v. 36, p. 100620, 2020.
- EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). Brasil conquista a primeira Indicação Geográfica de Vinhos Tropicais. Research, Development and Innovation, 2022. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/busca-de-noticias/-/noticia/75819529/brasil-conquista-a-primeira-indicacao-geografica-de-vinhos-tropicais>. Acesso em 10 jan. 2023.
- EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). Embrapa Uva e Vinho - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Vinho Tinto**. Brasília, 2007.
- FERNANDES, Iva et al. Wine flavonoids in health and disease prevention. **Molecules**, v. 22, n. 2, p. 292, 2017.

FONSECA, J. F. M. Da colheita das uvas ao engarrafamento: desenvolvimento das atividades e fundamentação. Da colheita das uvas ao engarrafamento: desenvolvimento das atividades e fundamentação, 2021.

GALACHO, C. **A química doce do vinho**. Universidade de Évora – Departamento de Química, 2007. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10174/22717>. Acesso em: 10 fev. 2023.

GARDE-CERDÁN, T. et al. Implications of nitrogen compounds during alcoholic fermentation from some grape varieties at different maturation stages and cultivation systems. **Food Chemistry**, v. 124, n. 1, p. 106–116, 2011.

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

GOUGEON, L. et al. Wine Analysis and Authenticity Using 1H-NMR Metabolomics Data: Application to Chinese Wines. **Food Analytical Methods**, v. 11, n. 12, p. 3425–3434, 2018.

GRANATO, D. et al. Authentication of Geographical Origin and Crop System of Grape Juices by Phenolic Compounds and Antioxidant Activity Using Chemometrics: Authentication of purple grape juices. **Journal of Food Science**, v. 80, n. 3, p. 584-593, 2015.

GRANATO, D. et al. Use of principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) for multivariate association between bioactive compounds and functional properties in foods: A critical perspective. **Trends in Food Science & Technology**, v. 72, p. 83–90, 2018.

GRANATO, D.; KATAYAMA, F. C. U.; DE CASTRO, I. A. Phenolic composition of South American red wines classified according to their antioxidant activity, retail price and sensory quality. **Food Chemistry**, v. 129, n. 2, p. 366–373, 2011.

GRESELE, P. et al. Effects of resveratrol and other wine polyphenols on vascular function: an update. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 22, n. 3, p. 201–211, 2011.

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

GUERRA, C. C.; PEREIRA, G. E. A. Qualidade e a tipicidade dos vinhos finos tranquilos e espumantes brasileiros. **Territoires du Vin**, v. 9, p. 1-10, 2018.

GUERRA, C.C.; SILVA, G. A. **Vinho – Processo de Elaboração**. Embrapa, 2021. Disponível em: Processo de elaboração - Portal Embrapa. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/uva-para-processamento/pos-producao/processamento-da-uva/aspectos-agroindustriais/vinho/processo-de-elaboracao>. Acesso em: 10 jan. 2023.

GUMP, B. H.; PRUETT, D. J. (EDS.). Beer and Wine Production: Analysis, Characterization, and Technological Advances. Washington, DC: American Chemical Society, 1993.

HASHIZUME, T. Tecnologia do vinho. In: AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A. (Coords.). **Biotecnologia Industrial: Biotecnologia na Produção de Alimentos** São Paulo: Edgard Blucher, 2001. cap. 2, p. 21-68.

HE, F.; MU, L.; YAN, G. L.; LIANG, N. N.; PAN, Q. H.; WANG, J.; REEVES, M. J.; DUAN, C. Q. Biosynthesis of Anthocyanins and Their Regulation in Colored Grapes. **Molecules**, 9057-9091, 2010.

HENDERSON, J. P.; REX, D. **Sobre vinhos**. Cengage Learning; 1ª ed., 2012.

HOLMBERG. Wine fraud. **International Journal of Wine Research**, p. 105, 2010.

HOPFER, H. et al. Profiling the trace metal composition of wine as a function of storage temperature and packaging type. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, n. 8, p. 1288, 2013.

HUNG, L. Cardioprotective effect of resveratrol, a natural antioxidant derived from grapes. **Cardiovascular Research**, v. 47, n. 3, p. 549–555, 18 ago. 2000.

INGLES DE SOUZA, Julio Seabra. **Uvas para o Brasil**. Piracicaba: FEALQ, 1996. 791 p.  
INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE (OIV). State the world vitivinicultural sector in 2019, Paris, 2020.

IVANOVA-PETROPULOS, V. et al. Phenolic compounds and antioxidant activity of Macedonian red wines. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 41, p. 1–14, ago. 2015.

JACKSON, R. S. **Wine science: principles, practice and perception**. 5rd ed. San Diego: Elsevier, 2020.

JOHNSON H. **The story of wine**. Mitchell-Beazley, Londres, 1989.

KIRK, R. I. et al. Resveratrol decreases early signaling events in washed platelets but has little effect on platelet aggregation in whole blood. **Blood Cells, Molecules, and Diseases**, v. 26, n. 2, p. 144–150, abr. 2000.

KNIGHT, S. et al. Regional microbial signatures positively correlate with differential wine phenotypes: evidence for a microbial aspect to terroir. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 14233, 2015.

KONCZAK, I.; ZHANG, W. Anthocyanins—More Than Nature's Colour. **Journal of Biomedicine**, p. 239–240, 2004.

KURŠVIETIENĖ, L. Multiplicity of effects and health benefits of resveratrol. **Medicina**, v. 52 p. 148-155, 2016.

LAMIKANRA, O.; INYANG, I. D.; LEONG, S. Distribution and Effect of Grape Maturity on Organic Acid Content of Red Muscadine Grapes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, n. 12, p. 3026–3028, 1995.

LASA, A. et al. Resveratrol regulates lipolysis via adipose triglyceride lipase. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 23, n. 4, p. 379–384, 2012.

LEEuw, V.; KEVERS, C.; PINCEMAIL, J.; DEFRAIGNE, J. O.; DOMMES, J. Antioxidant Capacity and phenolic composition of red wines from various grape varieties: Specificity of Pinot Noir. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.36, p.40-50, 2014.

LIMA, M. D. S. et al. Phenolic compounds, organic acids and antioxidant activity of grape juices produced in industrial scale by different processes of maceration. **Food Chemistry**, v. 188, p. 384–392, 2015.

LIMA, M. DOS S. et al. Phenolic compounds, organic acids and antioxidant activity of grape juices produced from new Brazilian varieties planted in the Northeast Region of Brazil. **Food Chemistry**, v. 161, p. 94–103, 2014.

LIMA, M. S. **Caracterização Química de Sucos Produzidos em Escala Industrial com Novas Variedades Brasileiras de Uva Cultivadas no Nordeste do Brasil**. Doutorado—Florianópolis, Santa Catarina, Brasil: Universidade Federal de Santa Catarina, 17 jan. 2014.  
LLOBODANIN, L. G.; BARROSO, L. P.; CASTRO, I. A. Prediction of the functionality of young South American red wines based on chemical parameters. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 20, n. 1, p. 15–24, 2014.

LÓPEZ-RITUERTO, E. et al. Monitoring of the Rioja red wine production process by  $^1\text{H}$  - NMR spectroscopy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 102, n. 9, p. 3808–3816, 2022.

LORRAIN, B. et al. Evolution of Analysis of Polyphenols from Grapes, Wines, and Extracts. **Molecules**, v. 18, n. 1, p. 1076–1100, 2013.

MA, W. et al. Chemical Affinity between Tannin Size and Salivary Protein Binding Abilities: Implications for Wine Astringency. **PLOS ONE**, v. 11, n. 8, p. e0161095, 2016.

MAGDAS, D. A. et al. Alternative approach of applying  $^1\text{H}$  NMR in conjunction with chemometrics for wine classification. **LWT – Food Science and Technology**, v. 109, p. 422–428, 2019.

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

MARTIN, G. J. et al. Natural factors of isotope fractionation and the characterization of wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, n. 2, p. 316–322, 1988.

MATO, I.; SUÁREZ-LUQUE, S.; HUIDOBRO, J. F. A review of the analytical methods to determine organic acids in grape juices and wines. **Food Research International**, v. 38, n. 10, p. 1175–1188, 2005.

MEINERT, L. D. The Science of Terroir. **Elements**, v. 14, n. 3, p. 153–158, 2018.

MELLO, L. M. R. DE; MACHADO, C. A. E. **Viticultura brasileira: panorama 2021**. Bento Gonçalves, RS: Embrapa Uva e Vinho, dez. 2022. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1149674>. Acesso em: 25 abr. 2023.

MOHD FAIRULNIZAL, M. N. et al. Atomic absorption spectroscopy for food quality evaluation. **Evaluation Technologies for Food Quality**. [s.l.], p. 145–173. Elsevier, 2019.

NICOLAÏ, B. M. et al. Nondestructive Measurement of Fruit and Vegetable Quality. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 5, n. 1, p. 285–312, 2014.

OLIVEIRA, J. B. DE et al. Chemical composition and sensory profile of Syrah wines from semiarid tropical Brazil – Rootstock and harvest season effects. **LWT – Food Science and Technology**, v. 114, p. 108415, 2019.

OIV. 2023. **STATE OF THE WORLD VINE AND WINE SECTOR**. Disponível em: [https://www.oiv.int/sites/default/files/documents/2023-04\\_Press\\_Conf.pdf](https://www.oiv.int/sites/default/files/documents/2023-04_Press_Conf.pdf). Acesso em: 25 abr. 2023.

OLIVEIRA, V. D. S. et al. INFLUENCE OF IRRIGATION STRATEGIES ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ‘SYRAH’ WINE PRODUCED IN SÃO FRANCISCO VALLEY. **IRRIGA**, v. 23, n. 4, p. 818–834, 2018.

PADILHA, C. V. DA S. et al. Phenolic compounds profile and antioxidant activity of commercial tropical red wines (*Vitis vinifera* L.) from São Francisco Valley, Brazil. **Journal of Food Biochemistry**, v. 41, n. 3, p. e12346, 2017.

PAUNOVIĆ, M. G. et al. Antiproliferative, antimigratory, and prooxidative potential of novel platinum (IV) complexes and resveratrol on breast cancer (MDA-MB -231) and choriocarcinoma (JEG -3) cell lines. **Drug Development Research**, 2021.

PEREIRA, G. E. et al. **Vinhos no Brasil: contrastes na geografia e no manejo das videiras nas três viticulturas do país**. Embrapa Uva e Vinho, 2020. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/219851/1/Doc121-21.pdf>. Acesso em: 01 dez. 2022.

PEREIRA, G. E.; AMORIM, F. M. ; NASCIMENTO, ANTONIO MENDES DE SOUZA ; SOUZA, JOYCE FAGUNDES DE ; LIMA, L. L. A. ; LIMA, MARCOS DOS SANTOS ; PADILHA, C. ; PROTAS, J. F. S. ; ZANUS, M. C. ; TONIETTO, J. **Vins tropicaux de la région semi-aride du Brésil Dévoiler le potentiel vitivinicole de cette nouvelle frontière géographique du vin**. TERRITOIRES DU VIN, v. 11, p. 1-15, 2020.

PIMENTEL JUNIOR, A. et al. PRODUÇÃO, QUALIDADE E MATURAÇÃO DA UVA ‘SYRAH’ EM CONDIÇÃO SUBTROPICAL DO BRASIL. **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, v. 13, n. 1, p. 72–79, 2019.

POHL, P. et al. HR-CS FAAS based method for direct determination of total concentrations of Ca, Fe, Mg and Mn in functional apple beverages and evaluation of contributions of the

bioaccessible fraction of these elements by in vitro gastrointestinal digestion and chemical fractionation. **Microchemical Journal**, v. 140, p. 248–255, 2018.

POPÎRDĂ, A. et al. A Review of Representative Methods Used in Wine Authentication. **Agriculture**, v. 11, n. 3, p. 225, 2021.

PUCKETTE, M.; HAMMACK, J. Wine folly: magnum edition. Nova Iorque: Editora Avery, 2019. 318 p.

RIBÉREAU-GAYON, P.; GLORIES, P.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, Y. **Tratado de Enología: química del vino estabilización y tratamientos**. 1ª. Ed. Buenos Aires: Hemisfério Sur, 2003. V.2, 537p.

RÍOS-REINA, R. et al. Spectralprint techniques for wine and vinegar characterization, authentication and quality control: Advances and projections. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 134, p. 116121, 2021.

RIZZON; L. A.; MENEGUZZO, J. **Sistema de Produção de Vinho Tinto**. Embrapa Uva e Vinho, v. 12, 2006. Disponível em: <https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Vinho/SistemaProducaoVinhoTinto/estabilizacao.htm>. Acesso em: 15 jan. 2023.

ROBINSON, J.; HARDING, J.; VOUILLAMOZ, J.: **Wine Grapes: A Complete Guide to 1,368 Vine Varieties, including their Origins and Flavours**. Ecco (Harper Collins), New York, 2012.

ROBLES, A. et al. Determination and identification of organic acids in wine samples. Problems and challenges. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 120, p. 115630, 2019.

SADI, G.; BOZAN, D.; YILDIZ, H. B. Redox regulation of antioxidant enzymes: post-translational modulation of catalase and glutathione peroxidase activity by resveratrol in diabetic rat liver. **Molecular and Cellular Biochemistry**, v. 393, n. 1–2, p. 111–122, 2014.

SAUTTER, C. K. et al. Determinação de resveratrol em sucos de uva no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 3, p. 437–442, 2005.

SILVA, G. A. **Microrganismos e a elaboração de vinho**. Embrapa, 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/uva-para-processamento/pos-producao/processamento-da-uva/aspectos-agroindustriais/vinho/microrganismos-e-a-elaboracao-de-vinho>. Acesso em: 10 fev. 2023.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v. 15, n. 1, p. 71–81, 2002.

SOLEAS, G. J.; DIAMANDIS, E. P.; GOLDBERG, D. M. Wine as a biological fluid: History, production, and role in disease prevention. **Journal of Clinical Laboratory Analysis**, v. 11, n. 5, p. 287–313, 1997.

SUN, A. Y.; WANG, Q.; SUN, G. Y. Resveratrol as a Therapeutic Agent for Neurodegenerative Diseases. **Molecular Neurobiology**, v. 41, n. 2–3, p. 375–383, 2010.

TARIBA, B. Metals in Wine—Impact on Wine Quality and Health Outcomes. **Biological Trace Element Research**, v. 144, n. 1–3, p. 143–156, 2011.

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, abr. 2015.

TONIETTO, J. et al. **Potencial para construção de Indicações Geográficas de vinhos de inverno do Sudeste brasileiro**. p. 8, 2020.

VALLVERDÚ-QUERALT, A. et al. Identification of phenolic compounds in red wine extract samples and zebrafish embryos by HPLC-ESI-LTQ-Orbitrap-MS. **Food Chemistry**, v. 181, p. 146–151, 2015.

VAN DUYNHOVEN, J. et al. Time-Domain NMR Applied to Food Products. **Annual Reports on NMR Spectroscopy**. [s.l.], v. 69, p. 145–197, 2010.

VANHATALO, E.; KULAHCI, M. Impact of Autocorrelation on Principal Components and Their Use in Statistical Process Control. **Quality and Reliability Engineering International**, v. 32, n. 4, p. 1483–1500, 2016.

VITAL, T. Vitivinicultura no Nordeste Brasileiro: Situação Recente e Perspectivas. **Revista Econômica do Nordeste**, v. 40, n. 3, p. 500–524, 2009.

ZIÓŁKOWSKA, A., WAŚOWICZ, E., JELEŃ, H.H. Differentiation of wines according to grape variety and geographical origin based on volatiles profiling using SPME-MS and SPME-GC/MS methods. **Food Chemistry**, v. 213, p. 714–720, 2016.

#### **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados e discussão produzidos durante o desenvolvimento da tese estão expostos em formato de artigos científicos, submetidos em revistas científicas indexadas na área de Ciência e Tecnologia de Alimentos e formatados de acordo com as normas dos periódicos.

**4.1 ARTIGO 1: “Chemometric analysis for authentication of ‘Syrah’ and ‘Tempranillo’ red wines of São Francisco Valley-Brazil compared to wines from other world regions by the molecular profile in HPLC.”**

(Artigo aceito no periódico *Journal of Food Science and Technology*, Fator de impacto 3, 117)

**4.2 ARTIGO 2: “Atomic absorption spectrometry (AAS) and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy in the evaluation of chemical constituents that determine the quality parameters of São Francisco Valley red wines.”**

(Artigo submetido ao periódico *Food Chemistry*, Fator de impacto 9,231)

## ARTIGO I

**Copyright Transfer Statement** **SPRINGER NATURE**

---

Assignee:	Association of Food Scientists & Technologists (India)	(the 'Assignee')
Journal Name:	Journal of Food Science and Technology	(the 'Journal')
Manuscript Number:	JFST-D-22-01378R1	
Proposed Title of Article:	Chemometric analysis for authentication of 'Syrah' and 'Tempranillo' red wines of San Francisco Valley-Brazil compared to wines from other world regions by the molecular profile in HPLC	(the 'Article')
Author(s) [Please list all named Authors]:	Dayene Louyse Lírio Dantas, Giuliano Elias Pereira, Antônia Lúcia de Souza, Marcos dos Santos Lima	(the 'Author')
Corresponding Author Name:	Marcos dos Santos Lima	

Artigo publicado pela primeira vez na *Journal of Food Science and Technology*, v. 60, 2023. doi da *Springer Nature*. <https://doi.org/10.1007/s13197-023-05739-7>. O artigo está sendo reproduzido nesta Tese de doutorado com a permissão da *Springer Nature*.

## ARTIGO I

J Food Sci Technol  
<https://doi.org/10.1007/s13197-023-05739-7>



ORIGINAL ARTICLE

## Chemometric analysis for authentication of ‘Syrah’ and ‘Tempranillo’ red wines of San Francisco Valley-Brazil compared to wines from other world regions by the molecular profile in HPLC

Dayene Louyse Lírio Dantas<sup>1</sup> · Giuliano Elias Pereira<sup>2</sup> ·  
 Antônia Lúcia de Souza<sup>1,3</sup> · Marcos dos Santos Lima<sup>1,4</sup>

Revised: 3 February 2023 / Accepted: 25 March 2023  
 © Association of Food Scientists & Technologists (India) 2023

**Abstract** The aim of this study was to evaluate the phenolic composition, sugars, and organic acids by HPLC–DAD/RID, and the antioxidant capacity of 100% commercial ‘Syrah’ and ‘Tempranillo’ red wines from the San Francisco Valley-SFV wineries, and to compare them with commercial monovarietal wines of the same cultivars from countries such as South Africa, Spain, Chile, and Australia. In total, 25 phenolic compounds were quantified and classified into chemical groups in all wines (phenolics acids, flavanones, flavan-3-ols, flavonols, anthocyanins, and stilbenes). Among these, catechin, procyanidins B1 and B2, lactic acid, and antioxidant capacity were highlighted as the markers responsible for the typification of SFV wines when compared to wines from temperate regions. The data reported here contribute to the knowledge of the potential for producing quality wines in tropical climate regions. The wines of cultivars ‘Syrah’ and ‘Tempranillo’ are consolidated among

the wineries in the SFV region, Brazil, due to their excellent adaptation to the semi-arid tropical climate. The SFV recently applied for a wine geographical indication as its wines are young with tropical climate typicity. This study shows that it is possible to differentiate SFV Syrah and Tempranillo wines from other world regions by HPLC molecular profile using chemometric techniques.

**Keywords** Tropical wines · Phenolic Compounds · Antioxidants · Chemometrics · Wine authentication

### Abbreviation

HPLC	High performance liquid chromatography
DAD	Diode array detector
RID	Refractive index detector
DPPH	2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl
FRAP	Ferric reducing antioxidant power
TPTZ	2,4,6-Tris(2-pyridyl)-s-triazine
Trolox	6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid
AOX	Antioxidant capacity
SFV	San Francisco Valley

**Supplementary Information** The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s13197-023-05739-7>.

Marcos dos Santos Lima  
[marcos.santos@ifsertao-pe.edu.br](mailto:marcos.santos@ifsertao-pe.edu.br)

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação Em Ciência E Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal da Paraíba, CT, Campus I., João Pessoa, Paraíba 58051-900, Brazil

<sup>2</sup> Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Uva e Vinho, Rua Livramento 515, PO Box 130, Bento Gonçalves, RS 95701-008, Brazil

<sup>3</sup> Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, CCEN, Campus I, João Pessoa, Paraíba 58051-900, Brazil

<sup>4</sup> Departamento de Tecnologia Em Alimentos, Instituto Federal Do Sertão Pernambucano, Campus Petrolina, Rod. BR 407 Km 08, S/N, Jardim São Paulo, Petrolina, PE, Pernambuco 56314-520, Brazil

### Introduction

It is widely known in oenology that phenolic compounds in red wines are indicators of quality, since they are associated with properties such as color, flavor, chemical stability, and are also related to health benefits to consumers (Bordiga et al. 2019; Garrido-Bañuelos et al. 2019).

Consumers and producers are increasingly interested in the quality and effects of grape-derived beverages such as wine (Belmiro et al. 2017), seen are excellent sources of

bioactive phenolic compound (Xavier Machado et al. 2021), mainly the red wines.

The phenolic composition of wine has also been used to confirm the chemical authenticity of its geographical origins (Palade et al. 2021; Versari et al. 2014). The name given to the set of factors related to geographic location and natural composition of grapes and wine is "terroir" (Belmiro et al. 2017), which is the result of the union of some factors such as climatic, geological, and the influence of human activity on the treatment of the vine. Therefore, each grape produced has a specific "terroir" that reflects its location and chemical composition (Meinert 2018). Chemometric techniques have been used in studies seeking to authenticate wines and grape juices through various components, including phenolic profile, minerals, sugars, organic acids and volatile compounds (Alves Filho et al. 2019; de Macêdo Morais et al. 2022; Margraf et al. 2016; Palade et al. 2021; Versari et al. 2014), in addition to antioxidant capacity (Costa et al. 2019).

The region of San Francisco Valley (SFV), Brazilian semi-arid region, is characterized by a tropical climate, and a single vine can produce grapes two to three times a year, due to year-round sunshine and irrigation. The behavior of the vine under these climatic conditions (Alves Filho et al. 2019) influences variations in the phenolic composition of the grapes (da Silva et al. 2019) and consequently, of the wines. Previous studies have already characterized wines from SFV in relation to phenolic compounds (de Oliveira et al. 2019a, 2019b; Padilha et al. 2017a) sugars and organic acids (Coelho et al. 2018). Volatile compound profiles in GC-MS also have already been associated with the authentication of wines from this region (de Macêdo Morais et al. 2022).

However, analyses in these studies were only performed on local samples, limiting the real comparison between wines from other world regions under the same analytical conditions. For an authentication study, a robust sampling is necessary. This sampling must include products from a certain region and products with similar characteristics originated from other places, varying several factors such as harvests, lots, wineries, cultivation systems, among others (Versari et al. 2014; Granato et al. 2015; Margraf et al. 2016; Palade et al. 2021).

SFV is one of the emerging Brazilian's viticulture areas, with a request for Geographical Indication for its wines (de Macêdo Morais et al. 2022); and work is needed to authenticate these products. The main commercial red wines produced in this region, and in all the wineries, are monovarietal with the cultivars (*Vitis vinifera* L.) 'Syrah' and 'Tempranillo' due to the good agronomic adaptation that these cultivars have obtained in the SFV.

Thus, this study aimed to evaluate the phenolic composition, sugars, and organic acids in HPLC-DAD/RID, and antioxidant capacity of 100% commercial red wines 'Syrah'

and 'Tempranillo' from wine companies in the SFV. It also aimed to compare them with commercial monovarietal wines of the same cultivars from countries like South Africa, Spain, Chile, and Australia, using univariate statistics and chemometric techniques, in order to obtain possible chemical markers for wines from the SFV.

## Material and methods

### Chemicals and external standards for HPLC

HPLC standards for phenolic compounds were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA), included catechin, epicatechin, epicatechin gallate, epigallocatechin gallate, procyanidin B1, procyanidin B2, procyanidin A2, quercetin 3-glucoside, rutin, myricetin, kaempferol 3-glucoside, malvidin 3-glucoside, cyanidin 3-glucoside, pelargonidin 3-glucoside, delphinidin 3-glucoside, peonidin 3-glucoside, petunidin 3-glucoside, gallic acid, caffeic acid, p-coumaric acid, syringic acid, caftaric acid, chlorogenic acid, trans-resveratrol, cis-resveratrol, hesperidin and naringenin. Sugars and organic acids those glucose, fructose, maltose, rhamnose, citric acid, tartaric acid, lactic acid, malic acid, acetic acid, succinic acid was obtained from VETEC (Rio de Janeiro, Brazil). Solvents were HPLC grade. Other chemicals used in the experiments were of analytical grade.

### Red wine samples

This study evaluated 'Syrah' and 'Tempranillo' monovarietal red wines from San Francisco Valley-Brazil and other regions of the world (Rio Grande do Sul-Brazil, South Africa, Australian, Spain, and Chile). 11 labels of commercial wines from the San Francisco Valley and 15 labels of commercial red wines from other regions of the world were selected for this study. The SFV samples were collected from all wineries and different harvests, and they included both young and reserve (> 6 months per barrel) wines, corresponding to 100% of the commercial wines Syrah and Tempranillo of this region. Samples from other regions were randomly chosen, originated from different countries, companies and harvests, according to availability in local wine stores, all with prices greater than 50 Brazilian Reals (approximately > US\$ 10.00). Descriptions and basic information about the labels of wines are presented in the Supplementary Table 1. All analyzes were performed in duplicate (in three individual bottles), totaling 78 commercial bottles. Immediately after removing the cork or lid from the wine bottle, sampling was conducted, and the wines were

analyzed within 10–20 min to prevent the entry of oxygen into the wine.

#### Determination of organic acids, sugars, and phenolic compounds by HPLC/DAD/RID

All analyses by high performance liquid chromatography (HPLC) were performed using an Agilent 1260 Infinity LC chromatography system (Agilent Technologies, Santa Clara—USA) coupled to a refractive index detector (RID) (model G1362A) and a diode array detector (DAD) (model G1315D). The data were processed using OpenLAB CDS ChemStation Edition software (Agilent Technologies, Santa Clara—USA).

The chromatograph was equipped with a quaternary solvent pump (model G1311C), degasser, automatic sampler (model G1329B), and thermostat column compartment (model G1316A). The chromatographic separation conditions of the phenolic compounds were performed on a Zorbax Eclipse Plus RP-C18 column (100 × 4.6 mm, 3.5 μm) and on the Zorbax C18 precolumn (12.6 × 4.6 mm, 5 μm). The column temperature was set at 35 °C. The red wine was previously diluted in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pH = 2.0 (phase A) at a ratio of 1:3 and injected. The mobile phases for detection of phenolic compounds consisted of water acidified with 0.1 M phosphoric acid (pH = 2.0, phase A) and methanol acidified with 0.5% phosphoric acid (phase B); a flow rate of 0.8 mL min<sup>-1</sup> was used. Elution was completed in 33 min using a gradient: 0–5 min: 5% B; 5–14 min: 23% B; 14–30 min: 50% B; and 30–33 min: 80% B (return to initial conditions). The compounds catechin, epicatechin, epigallocatechin gallate, epicatechin gallate, procyanidin B1, procyanidin B2, and procyanidin A2 were detected at 220 nm. Gallic and syringic acids, hesperidin, cis-resveratrol, and naringenin were detected at 280 nm. Caftaric acid, caffeic acid, chlorogenic acid, p-coumaric acid, and trans-resveratrol were detected at 320 nm. Quercetin 3-glucoside, rutin, and kaempferol were detected in 360 nm. Malvidin 3-glucoside, cyanidin 3-glucoside, pelargonidin 3-glucoside, peonidin 3-glucoside, petunidin 3-glucoside and delphinidin 3-glucoside were detected at 520 nm, according to validated methodology by Padilha et al. (2017b).

The separation, identification and quantification of organic acids and sugars were simultaneously determined in HPLC–DAD/RID using the methodology validated by (Coelho et al. 2018). The red wine was previously diluted in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4 mmol) at a ratio of 1:3 and injected. An Agilent Hi-Flex H ion exchange column (300 × 7.7 mm) with internal particles of 8.0 μm was used and protected by a PL Hi-Flex H precolumn (5 × 3 mm) (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). The column oven temperature was maintained at 70 °C. The sample volume injected was 10 μL and the solvent flow was 0.6 mL min<sup>-1</sup>. The mobile phase was

a 4 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. Organic acids were detected in a DAD (210 nm), and sugars using a RID. All quantified sugars and acids showed calibration curves with  $R^2 > 0.997$ . The limits of detection and quantification for all evaluated compounds were LOD < 0.044 g L<sup>-1</sup> and LOQ < 0.151 g L<sup>-1</sup>, respectively.

#### Antioxidant capacity

According to (Granato et al. 2018), screening studies of phenolic compounds associated with antioxidant capacity need to use different methods. The in vitro antioxidant capacity was evaluated using the Ferric reducing antioxidant power (FRAP), and free radical scavenging by DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) by Rufino et al. (2006) and Kim et al. (2002), respectively. Analytical standard Trolox was used to construct the calibration curve for the DPPH method, and ferrous sulphate was used to construct the calibration curve for the FRAP method. The results were expressed as Trolox equivalents per liter of red wine (mmol TE L<sup>-1</sup>) and mmol of Fe<sup>2+</sup> per liter of red wine (mmol Fe<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup>).

The FRAP reagent was prepared in 300 mmol L<sup>-1</sup> acetate buffer (pH 3.6), 10 mmol L<sup>-1</sup> TPTZ (2,4,6-tris(2-pyridyl)-s-triazine) in a 40 mmol L<sup>-1</sup> HCl and 20 mmol FeCl<sub>3</sub> solution. The red wine (90 μL) and 270 μL of ultrapure water were mixed with 2.7 mL of FRAP reagent. They were subsequently mixed in a tube and incubated for 30 min in a thermo digester block (Bioplus IT-2002, Barueri, SP, Brazil). The absorbance was measured at 595 nm.

The Trolox analytical standard was used to construct the analytical curve and the results were expressed as Trolox equivalents per liter of wine (mmol TEAC L<sup>-1</sup>). To carry out the analyzes, the wine samples were diluted with deionized water at a ratio of 1:20. The activity of the DPPH radical (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) was measured by the extinction of the absorption peak at 517 nm. The absorbance of the free radical solution was determined before and after adding red wine samples. All absorbance readings were performed using a UV–Vis 2000A spectrophotometer (Instrutherm, Brazil).

#### Statistical analysis

All experiments were performed in three repetitions (three bottle). The data are reported as the mean ± standard deviation (SD) of the analyzes. The results obtained were submitted to analysis of variance (ANOVA) and compared by the Tukey test at a probability level of  $p \leq 0.05$  (95% confidence level). Probability values were obtained by Student-*t* test for independent samples or by Mann–Whitney test. Principal component analysis (PCA) was also performed using the Past 4.03 program (USA).

## Results and discussion

### Sugar and organic acid simultaneous analyses

The results obtained for organic acids are presented in Table 1. Lactic acid was the main acid present in wines, with values ranging from 0.76 to 14.35 g/L, representing more than 50% of the total quantified acids. The concentration of tartaric acid in the wine samples ranged from 0.82 to 4.02 g/L.

Studies have reported that the main acid present in grape juices and wines is tartaric acid, with concentrations ranging from 0.95 to 6.50 g/L for wines (Coelho et al. 2018). However, in wines deficient in acidity, such as wines from tropical regions, it is a common practice to use an organic acid to acidify, such as tartaric or lactic acids. This may explain the high levels of lactic acid in SFV wines. Previous studies report that in tropical conditions of the SFV, due to the high incidence of sun and high temperatures, the grape reaches high sugar content, but present low acidity. Hence, the practice of pH correction of wine is essential (Lima et al. 2015).

Malic acid was detected in only four wine samples (S12AUT, S11CHI, S14AF2, T21V1) ranging from 0.09 to 0.15 g/L. The presence of malic acid in red wines is associated with incomplete malolactic fermentation (Robles et al. 2019). Regarding citric acid, the values found ranged from 0.23 to 0.76 g/L, within the established limits by Brazilian legislation (Brazil 2018), who is a co-signatory of the International Oenological Codex. Acetic acid in wine samples ranged from 0.10 to 1.80 g/L. The presence of citric acid in more than 60% of wine samples and low concentrations of malic acid may be due to the fact that citric acid is converted into malic acid during maturation (Robles et al. 2019).

High concentrations of acetic acid in wines (values > 1.5 g/L) are indicative of undesirable fermentation that can be caused by lack of hygiene associated with the raw material or in the fermentation process. This fermentation is performed by undesirable microorganisms (Lima et al. 2014). However, the values obtained for the samples were acceptable, since Brazilian legislation establishes a maximum limit of 20 mEq/L (1.5 g/L of acetic acid) for volatile acidity (Brazil 2018).

The results obtained for the analysis of sugars are presented in Table 1. The total sugar content in the wines ranged from 0.53 to 6.27 g/L. Regarding the glucose content, the highest value was found in Australian red wine, Syrah, with 2.36 g/L. In contrast, the lowest glucose value was found in Spanish red wine with 0.10 g/L, Tempranillo. Regarding fructose, the lowest value corresponds to Chilean and Spanish red wines, both with 0.17 g/L, Syrah and Tempranillo, respectively.

In general, the values of sugars and organic acids in 'Syrah' and 'Tempranillo' wines evaluated in the studied

samples were close to each other, except for lactic acid that presented higher values in SFV wines. It can be explained by the acidification practice to reduce the pH of wines by wineries in this region, since the pH values in the red wines of the SFV are often higher than 4.0 (de Macêdo Moraes et al. 2022; Verissimo et al. 2021), causing a lack of chemical stability and rapid color evolution. The authors (Alves Filho et al. 2019) also highlighted the presence of lactic acid as an important metabolite present in 'Syrah' and 'Chenin Blanc' wines from SFV.

### Profile of phenolic compounds

In this study, 25 phenolic compounds were identified and quantified in Syrah and Tempranillo wines (Tables 2, 3 and 4). The profile of phenolic acids and flavanones of the wines is presented in Table 2. Six phenolic acids were quantified in the present study, and the flavanone naringenin was identified in almost all wines of the cultivar Syrah, and in only two Spanish wines of the cultivar Tempranillo. In general, the main phenolic acids in the wine samples were the gallic (11.6–89.7 mg/L) and trans-caftaric (1.8–179.1 mg/L) acids. These results were already expected because the gallic and trans-caftaric acids are the main phenolic acids present in the wines, in terms of quantity. The gallic acid is an important precursor of all hydrolysable tannins and is encompassed in condensed tannins. Trans-caftaric acid is found in the pulp of the grape being incorporated into the wine, and it is a compound easily consumed in oxidation processes in the stages of winemaking and aging (Garrido and Borges 2013).

Table 3 presents the results of the seven flavanols and the four flavonols identified. For the purpose of comparing SFV wines and wines from other regions, Table 3 presents the means and significance test for Syrah and Tempranillo wines belonging to the two groups. In general, Syrah and Tempranillo wines from SFV showed higher flavanol content when compared to Chilean, African, Australian and Spanish wines. The mean values of catechin (7.39 mg/L), procyanidin B1 (13.99 mg/L) and procyanidin B2 (20.06 mg/L) in SFV Syrah wines were higher ( $p < 0.05$ ) than Syrah wines from other regions. Values of 2.05 mg/L (catechin), 3.52 mg/L (procyanidin B1) and 12.08 (procyanidin B2) were found in the other Syrah wines. In Tempranillo wines of SFV: catechin (10.41 mg/L), procyanidin B1 (18.37 mg/L) and procyanidin B2 (25.83 mg/L) were higher ( $p < 0.05$ ) than Tempranillo wines from other regions, with values of 1.93 mg/L (catechin), 7.04 mg/L (procyanidin B1) and 12.54 (procyanidin B2). These results can be explained because SFV wines are considered young wines, and according to Cheynier et al. (2006), in young wines, tannins occur mainly in the form of dimers or trimers (such as procyanidins). Other studies evaluating the phenolic composition of commercial wines of the SFV also highlighted that the

**Table 1** Organic acids and sugars content in 'Syrah' and 'Tempranillo' commercial red wines from San Francisco Valley and other of regions the world

Wines	Organic acids (g/L)						Sugars (g/L)						Σ Sugars quantified
	Citric	Tartaric	Malic	Lactic	Acetic	Σ Organic acids	Maltose	Glucose	Fructose	Rhamnose	Σ Sugars quantified		
S16V21	0.51±0.00 <sup>b,c</sup>	2.94±0.04 <sup>abcd</sup>	ND	3.72±0.10 <sup>abcd</sup>	1.16±0.03 <sup>bc</sup>	8.34	0.52±0.01 <sup>abcd</sup>	0.99±0.02 <sup>ab</sup>	1.73±0.04 <sup>c</sup>	ND	3.24		
S16V22	0.23±0.00 <sup>f</sup>	0.92±0.02 <sup>g</sup>	ND	2.88±0.04 <sup>abcd</sup>	0.66±0.03 <sup>abcd</sup>	4.39	0.32±0.00 <sup>cd</sup>	0.69±0.01 <sup>bc</sup>	1.14±0.01 <sup>d</sup>	ND	2.15		
S17V2	ND	4.02±0.23 <sup>e</sup>	ND	6.40±3.40 <sup>de</sup>	0.61±0.07 <sup>abcd</sup>	11.03	0.55±0.30 <sup>de</sup>	2.26±0.49 <sup>bc</sup>	1.73±0.00 <sup>f</sup>	0.18±0.00 <sup>d</sup>	4.72		
S18V2	0.44±0.04 <sup>d</sup>	3.78±0.09 <sup>de</sup>	ND	3.03±0.07 <sup>de</sup>	0.40±0.02 <sup>abcd</sup>	9.65	0.25±0.01 <sup>de</sup>	1.54±0.03 <sup>bc</sup>	1.26±0.02 <sup>c</sup>	ND	3.05		
S18V4	ND	2.75±0.03 <sup>cd</sup>	ND	8.52±0.53 <sup>de</sup>	1.29±0.39 <sup>de</sup>	12.66	ND	0.51±0.00 <sup>cd</sup>	ND	0.02±0.00 <sup>f</sup>	0.53		
S19V1	0.36±0.01 <sup>de</sup>	3.49±0.02 <sup>de</sup>	ND	6.86±0.04 <sup>d</sup>	0.53±0.13 <sup>abcd</sup>	11.24	1.00±0.00 <sup>bc</sup>	1.28±0.01 <sup>cd</sup>	1.16±0.01 <sup>d</sup>	ND	3.44		
S19V2	ND	3.62±0.00 <sup>de</sup>	ND	3.45±0.01 <sup>cd</sup>	0.44±0.00 <sup>cd</sup>	9.49	0.15±0.00 <sup>e</sup>	1.22±0.00 <sup>cd</sup>	0.59±0.00 <sup>f</sup>	ND	1.96		
S19V3	ND	3.99±1.40 <sup>de</sup>	ND	10.27±0.13 <sup>e</sup>	1.66±0.27 <sup>e</sup>	15.92	0.13±0.00 <sup>e</sup>	1.36±0.23 <sup>de</sup>	1.51±0.00 <sup>f</sup>	0.21±0.05 <sup>de</sup>	3.21		
S19CH	0.30±0.08 <sup>e</sup>	1.45±0.23 <sup>de</sup>	0.10±0.00 <sup>f</sup>	0.76±0.24 <sup>e</sup>	1.12±0.63 <sup>abcd</sup>	3.73	0.91±0.23 <sup>bc</sup>	0.79±0.25 <sup>bc</sup>	0.38±0.11 <sup>f</sup>	0.47±0.00 <sup>bc</sup>	2.35		
S124UT	0.76±0.03 <sup>e</sup>	1.39±0.04 <sup>de</sup>	0.12±0.00 <sup>f</sup>	1.88±0.04 <sup>de</sup>	0.12±0.01 <sup>de</sup>	4.27	1.21±0.04 <sup>d</sup>	2.36±0.07 <sup>e</sup>	2.31±0.08 <sup>e</sup>	0.39±0.02 <sup>abcd</sup>	6.27		
S14C3H	ND	2.07±0.02 <sup>cd</sup>	ND	1.28±0.01 <sup>bc</sup>	0.60±0.02 <sup>abcd</sup>	3.95	0.99±0.02 <sup>bc</sup>	0.63±0.01 <sup>bc</sup>	ND	0.10±0.00 <sup>d</sup>	1.72		
S140R-A	0.36±0.01 <sup>f</sup>	1.26±0.02 <sup>de</sup>	ND	3.48±0.18 <sup>abcd</sup>	1.03±0.40 <sup>abcd</sup>	6.33	0.23±0.00 <sup>e</sup>	0.63±0.00 <sup>bc</sup>	0.61±0.00 <sup>f</sup>	0.32±0.00 <sup>cd</sup>	1.79		
S144F1	0.67±0.00 <sup>f</sup>	1.31±0.00 <sup>de</sup>	ND	2.11±0.05 <sup>cd</sup>	0.28±0.02 <sup>f</sup>	4.37	0.67±0.01 <sup>cd</sup>	0.50±0.01 <sup>bc</sup>	0.76±0.01 <sup>e</sup>	0.65±0.16 <sup>bc</sup>	2.58		
S144F2	0.90±0.02 <sup>de</sup>	0.84±0.04 <sup>de</sup>	0.13±0.01 <sup>f</sup>	1.36±0.05 <sup>bc</sup>	0.26±0.01 <sup>de</sup>	3.11	0.65±0.02 <sup>cd</sup>	0.36±0.01 <sup>bc</sup>	0.24±0.01 <sup>f</sup>	0.22±0.01 <sup>d</sup>	1.47		
S16C3H	0.35±0.02 <sup>de</sup>	0.87±0.06 <sup>de</sup>	ND	0.94±0.10 <sup>de</sup>	0.30±0.06 <sup>cd</sup>	2.46	0.73±0.07 <sup>abcd</sup>	0.35±0.04 <sup>bc</sup>	0.17±0.02 <sup>f</sup>	0.26±0.11 <sup>d</sup>	1.51		
S17AF	0.29±0.00 <sup>f</sup>	1.01±0.00 <sup>de</sup>	ND	1.54±0.02 <sup>bc</sup>	0.16±0.00 <sup>f</sup>	3	0.82±0.00 <sup>bc</sup>	2.33±0.01 <sup>e</sup>	1.94±0.01 <sup>e</sup>	0.26±0.22 <sup>d</sup>	5.35		
T19V3	ND	ND	ND	14.35±0.37 <sup>e</sup>	1.04±0.13 <sup>abcd</sup>	15.39	ND	0.45±0.03 <sup>bc</sup>	ND	0.15±0.01 <sup>d</sup>	0.6		
T18V4	ND	2.39±0.02 <sup>de</sup>	ND	8.40±0.80 <sup>de</sup>	1.80±0.14 <sup>e</sup>	12.90	0.86±0.34 <sup>de</sup>	0.58±0.00 <sup>bc</sup>	ND	0.37±0.15 <sup>abcd</sup>	1.51		
T19V1	0.54±0.01 <sup>bc</sup>	3.40±0.04 <sup>de</sup>	ND	7.38±0.32 <sup>de</sup>	0.53±0.21 <sup>abcd</sup>	11.85	1.05±0.01 <sup>bc</sup>	2.03±0.00 <sup>bc</sup>	1.80±0.01 <sup>bc</sup>	ND	4.88		
T21V1	0.29±0.00 <sup>f</sup>	3.20±0.00 <sup>de</sup>	0.09±0.00 <sup>f</sup>	4.62±0.00 <sup>de</sup>	0.15±0.00 <sup>f</sup>	8.45	0.58±0.00 <sup>cd</sup>	1.78±0.00 <sup>bc</sup>	1.49±0.00 <sup>f</sup>	ND	3.85		
T078PA	0.30±0.01 <sup>d</sup>	0.88±0.02 <sup>de</sup>	ND	2.03±0.01 <sup>bc</sup>	0.66±0.03 <sup>abcd</sup>	3.87	0.25±0.00 <sup>de</sup>	0.89±0.00 <sup>bc</sup>	ND	ND	1.14		
T068PA	ND	0.95±0.02 <sup>de</sup>	ND	3.39±0.04 <sup>abcd</sup>	0.16±0.00 <sup>f</sup>	4.5	0.32±0.00 <sup>de</sup>	0.10±0.00 <sup>f</sup>	0.35±0.00 <sup>f</sup>	ND	0.77		
T128P1	0.26±0.00 <sup>f</sup>	1.00±0.01 <sup>de</sup>	ND	2.15±0.01 <sup>bc</sup>	0.27±0.00 <sup>f</sup>	3.68	0.67±0.00 <sup>cd</sup>	0.35±0.00 <sup>bc</sup>	0.60±0.00 <sup>b</sup>	0.22±0.00 <sup>d</sup>	1.84		
T128P2	ND	0.88±0.01 <sup>de</sup>	ND	2.34±0.03 <sup>bc</sup>	0.18±0.01 <sup>f</sup>	3.4	0.63±0.01 <sup>cd</sup>	0.34±0.01 <sup>bc</sup>	0.17±0.00 <sup>f</sup>	0.20±0.01 <sup>d</sup>	1.34		
T168PA	ND	0.82±0.01 <sup>de</sup>	ND	3.92±0.11 <sup>de</sup>	0.10±0.01 <sup>f</sup>	4.84	ND	0.22±0.00 <sup>d</sup>	0.35±0.00 <sup>f</sup>	0.19±0.00 <sup>d</sup>	0.76		
T158PA	0.26±0.02 <sup>de</sup>	1.18±0.07 <sup>de</sup>	ND	3.80±0.24 <sup>de</sup>	0.65±0.32 <sup>abcd</sup>	5.99	0.86±0.05 <sup>bc</sup>	0.62±0.04 <sup>bc</sup>	1.10±0.00 <sup>f</sup>	0.73±0.05 <sup>e</sup>	3.31		

S17-S19 Syrah harvests 2011–2019, T078/T21 Tempranillo harvests 2007–2012; V: San Francisco Valley, northeastern of Brazil; SP: Spain; C3H: Chile; AF: South African; A177: Australian; RMA: South of Brazil

ND: not detected or <LLOD

Σ = total

Different lowercase letters in the columns represent statistically significant differences (p < 0.05) by Tukey's test

**Table 2** Phenolic acids and flavonone (mg/L) of Syrah and Tempranillo commercial red wines from San Francisco Valley and other of regions the world

Wines	Gallic acid	Syringic acid	Cafuric acid	Chromogenic acid	Caffeic acid	p-Coumaric acid	Naringenin
S16V21	54.84 ± 1.94 <sup>ab</sup>	4.76 ± 0.09 <sup>a</sup>	179.14 ± 4.27 <sup>a</sup>	0.69 ± 0.01 <sup>b</sup>	7.18 ± 0.18 <sup>a</sup>	6.71 ± 0.17 <sup>ab</sup>	ND
S16V22	59.16 ± 0.36 <sup>d</sup>	3.29 ± 0.01 <sup>ab</sup>	76.84 ± 0.02 <sup>c</sup>	0.43 ± 0.00 <sup>b</sup>	3.80 ± 0.03 <sup>ab</sup>	5.22 ± 0.03 <sup>ab</sup>	1.62 ± 0.00 <sup>ab</sup>
S17V2	81.90 ± 0.59 <sup>ab</sup>	1.75 ± 0.00 <sup>bc</sup>	5.13 ± 1.38 <sup>a</sup>	ND	4.38 ± 0.01 <sup>a</sup>	8.82 ± 0.04 <sup>ab</sup>	1.46 ± 0.02 <sup>a</sup>
S18V2	69.66 ± 2.32 <sup>ab</sup>	1.64 ± 0.02 <sup>a</sup>	34.70 ± 2.12 <sup>b</sup>	ND	3.46 ± 0.07 <sup>a</sup>	8.78 ± 0.06 <sup>ab</sup>	2.90 ± 0.02 <sup>a</sup>
S18V4	48.68 ± 1.32 <sup>abc</sup>	1.67 ± 0.03 <sup>bc</sup>	31.12 ± 1.45 <sup>b</sup>	1.43 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.54 ± 0.00 <sup>ab</sup>	3.49 ± 0.21 <sup>ab</sup>	1.59 ± 0.00 <sup>ab</sup>
S19V1	81.28 ± 3.57 <sup>ab</sup>	2.49 ± 0.14 <sup>ab</sup>	44.32 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.64 ± 0.00 <sup>b</sup>	3.69 ± 0.02 <sup>ab</sup>	4.49 ± 0.09 <sup>ab</sup>	ND
S19V2	42.42 ± 0.18 <sup>a</sup>	1.86 ± 0.02 <sup>ab</sup>	10.45 ± 0.07 <sup>bc</sup>	ND	5.33 ± 0.01 <sup>b</sup>	9.54 ± 0.07 <sup>a</sup>	2.21 ± 0.04 <sup>a</sup>
S19V3	52.13 ± 0.05 <sup>abc</sup>	1.84 ± 0.01 <sup>ab</sup>	74.44 ± 0.40 <sup>cd</sup>	3.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.27 ± 0.13 <sup>ab</sup>	1.22 ± 0.61 <sup>ab</sup>	4.29 ± 0.05 <sup>a</sup>
S11CHI	55.54 ± 12.14 <sup>ab</sup>	4.26 ± 0.87 <sup>a</sup>	36.42 ± 5.96 <sup>ab</sup>	0.63 ± 0.14 <sup>b</sup>	2.46 ± 0.53 <sup>ab</sup>	2.40 ± 0.68 <sup>ab</sup>	2.70 ± 0.09 <sup>a</sup>
S12AUT	45.05 ± 2.33 <sup>bc</sup>	3.96 ± 0.15 <sup>ab</sup>	37.12 ± 1.46 <sup>ab</sup>	0.88 ± 0.04 <sup>b</sup>	2.47 ± 0.1 <sup>ab</sup>	3.38 ± 0.15 <sup>ab</sup>	4.81 ± 0.11 <sup>b</sup>
S14CHI	75.96 ± 1.57 <sup>ab</sup>	3.93 ± 0.02 <sup>bc</sup>	59.95 ± 0.67 <sup>abcd</sup>	0.90 ± 0.01 <sup>b</sup>	2.72 ± 0.03 <sup>ab</sup>	3.39 ± 0.04 <sup>ab</sup>	5.87 ± 0.11 <sup>a</sup>
S14BRA	48.42 ± 0.14 <sup>abc</sup>	2.91 ± 0.01 <sup>ab</sup>	80.53 ± 0.33 <sup>a</sup>	0.64 ± 0.01 <sup>b</sup>	5.07 ± 0.03 <sup>a</sup>	4.56 ± 0.05 <sup>ab</sup>	2.75 ± 0.05 <sup>a</sup>
S14AF1	70.29 ± 1.50 <sup>ab</sup>	4.04 ± 0.03 <sup>ab</sup>	66.79 ± 0.89 <sup>ab</sup>	0.89 ± 0.01 <sup>b</sup>	1.35 ± 0.02 <sup>ab</sup>	3.07 ± 0.04 <sup>ab</sup>	3.00 ± 0.04 <sup>a</sup>
S14AF2	44.64 ± 1.02 <sup>bc</sup>	2.76 ± 0.09 <sup>d</sup>	38.74 ± 0.83 <sup>ab</sup>	0.46 ± 0.01 <sup>b</sup>	2.02 ± 0.06 <sup>ab</sup>	1.57 ± 0.05 <sup>ab</sup>	1.70 ± 0.09 <sup>ab</sup>
S16CHI	28.89 ± 2.64 <sup>d</sup>	3.28 ± 0.40 <sup>ab</sup>	57.38 ± 5.54 <sup>b</sup>	0.72 ± 0.07 <sup>b</sup>	1.84 ± 0.19 <sup>ab</sup>	5.37 ± 5.80 <sup>ab</sup>	1.60 ± 0.09 <sup>ab</sup>
S17AF	38.64 ± 0.32 <sup>a</sup>	3.64 ± 0.03 <sup>ab</sup>	48.45 ± 0.50 <sup>abcd</sup>	0.40 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.87 ± 0.02 <sup>ab</sup>	1.25 ± 0.03 <sup>ab</sup>	3.79 ± 0.10 <sup>a</sup>
T17V3	19.60 ± 0.22 <sup>bc</sup>	1.78 ± 0.07 <sup>bc</sup>	1.82 ± 0.12 <sup>a</sup>	ND	ND	ND	ND
T18V4	43.29 ± 0.08 <sup>b</sup>	1.55 ± 0.09 <sup>d</sup>	17.42 ± 0.48 <sup>d</sup>	0.60 ± 0.31 <sup>b</sup>	1.68 ± 0.00 <sup>ab</sup>	3.17 ± 0.00 <sup>ab</sup>	ND
T19V1	89.73 ± 0.19 <sup>a</sup>	2.45 ± 0.08 <sup>ab</sup>	50.45 ± 0.28 <sup>ab</sup>	0.64 ± 0.01 <sup>b</sup>	4.23 ± 0.03 <sup>cd</sup>	5.49 ± 0.06 <sup>abcd</sup>	ND
T21V1	85.47 ± 0.87 <sup>ab</sup>	1.58 ± 0.01 <sup>d</sup>	81.05 ± 0.52 <sup>a</sup>	1.53 ± 1.63 <sup>b</sup>	5.51 ± 0.04 <sup>a</sup>	1.93 ± 0.01 <sup>ab</sup>	ND
T07SPA	40.56 ± 0.10	1.76 ± 0.01 <sup>bc</sup>	30.48 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.48 ± 0.01 <sup>b</sup>	3.27 ± 0.12 <sup>cd</sup>	3.02 ± 0.01 <sup>ab</sup>	1.93 ± 0.33 <sup>b</sup>
T08SPA	37.67 ± 0.17 <sup>b</sup>	2.28 ± 0.01 <sup>ab</sup>	29.54 ± 0.15 <sup>b</sup>	0.52 ± 0.03 <sup>b</sup>	2.12 ± 0.02 <sup>ab</sup>	2.26 ± 0.02 <sup>ab</sup>	ND
T12SP1	57.10 ± 0.03 <sup>bc</sup>	2.85 ± 0.05 <sup>ab</sup>	43.29 ± 0.22 <sup>bc</sup>	ND	0.53 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.56 ± 0.03 <sup>a</sup>	ND
T12SP2	45.99 ± 0.43 <sup>ab</sup>	2.64 ± 0.05 <sup>bc</sup>	30.95 ± 0.44 <sup>b</sup>	0.47 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.70 ± 0.02 <sup>ab</sup>	2.22 ± 0.04 <sup>ab</sup>	ND
T15SPA	45.05 ± 2.33 <sup>bc</sup>	3.94 ± 0.21 <sup>b</sup>	107.61 ± 5.84 <sup>b</sup>	0.62 ± 0.04 <sup>b</sup>	2.28 ± 0.13 <sup>ab</sup>	1.39 ± 0.11 <sup>ab</sup>	2.95 ± 0.05 <sup>a</sup>
T16SPA	11.61 ± 0.05 <sup>a</sup>	2.29 ± 0.02 <sup>ab</sup>	66.86 ± 0.89 <sup>ab</sup>	3.64 ± 0.05 <sup>a</sup>	4.01 ± 0.05 <sup>cd</sup>	4.72 ± 0.09 <sup>ab</sup>	ND

S11-S19 Syrah harvests 2011–2019; T07-T21 Tempranillo harvests 2007–2021; V San Francisco Valley, northeastern of Brazil; SP Spain; CHI Chile; AF South African; AUT Australian; BRA South of Brazil

ND= not detected or < LOD

Different lowercase letters in the columns represent statistically significant differences ( $p < 0.05$ ) by Tukey's test

procyanidins B1 and B2 are relevant compounds in the products of this region, in terms of quantity (Dutra et al. 2018; Padilha et al. 2017a).

Table 4 shows the values of the five quantified anthocyanins and *trans*-resveratrol and *cis*-resveratrol stilbenes. Of the anthocyanins evaluated, malvidin-3-glucoside had the highest concentrations in all evaluated wines, results already expected since this is the main anthocyanin in *V. vinifera* L. grapes and its wines. The anthocyanin profile in red wines of different varieties and regions of origin also present malvidin-3-*O*-glucoside as the predominant compound (Van Leeuw et al. 2014). In Syrah SPV wines the values of malvidin-3-glucoside ranged from 0.62 to 76.08 mg/L while in Syrah wines from other regions of the world, the value ranged from 0.95 to 10.93 mg/L. For Tempranillo wines of SPV, malvidin values ranged from 0.5 to 8.58 mg/L, and for wines from other regions from 0.98 to 29.3 mg/L. These

results can be explained by the crop factor, because during the evolution/aging of the wine in the bottle, chemical reactions of co-pigmentation and complexation of anthocyanins-anthocyanins and anthocyanins-tannins cause the decrease of monomeric anthocyanins present in wine (Garrido and Borges 2013); and wines from other regions originated from older harvests than SPV samples (Supplementary Table 1).

As shown in Table 4, the *trans*-resveratrol content ranged from 0.49 to 1.57 mg/L in Brazilian red wines, 0.43–1.67 mg/L in Spanish red wines, 0.71–2.06 mg/L in Chilean red wines and 0.79–1.63 mg/L in African red wines, with no significant differences ( $P < 0.05$ ) between these regions. These results corroborate (Padilha et al. 2017a) who mentioned that the *t*-Resveratrol contents in SPV wines are similar to other world regions.

A statistical comparison was made between wines from SPV and other countries per cultivar (Table 5). It is possible

**Table 3** Flavonols and flavonols (mg/L) content in 'Syrah' and 'Tempranillo' commercial red wines from San Francisco Valley and other of regions the world

Wines	Flavonols										
	Flavonols					Flavonols					
	(+) Catechin	(-) Epicatechin gallate	(-) Epicatechin	FlavoyandIn A2	FlavoyandIn B1	Procyanidin B2	Myricetin	Quercetin 3-Glucoside	Rutin 3-Glucoside	Kaempferol	
SI 6V21	6.90±4.45 <sup>ab</sup>	ND	9.98±0.24 <sup>a</sup>	0.60±0.03 <sup>ab</sup>	ND	20.87±0.22 <sup>b</sup>	40.43±5.56 <sup>b</sup>	24.40±0.34 <sup>a</sup>	9.33±0.23 <sup>ab</sup>	2.52±0.09 <sup>fa</sup>	0.98±0.06 <sup>ab</sup>
SI 6V22	5.62±0.02 <sup>ab</sup>	ND	4.79±0.05 <sup>ab</sup>	0.09±0.04 <sup>b</sup>	ND	8.49±0.12 <sup>b</sup>	20.13±0.01 <sup>ca</sup>	5.35±0.01 <sup>b</sup>	4.02±0.08 <sup>ab</sup>	1.29±0.01 <sup>ab</sup>	0.30±0.01 <sup>ca</sup>
SI 7V2	6.78±1.92 <sup>ab</sup>	0.71±0.00 <sup>c</sup>	5.31±0.00 <sup>ab</sup>	0.62±0.10 <sup>ab</sup>	ND	13.82±0.25 <sup>b</sup>	18.06±4.12 <sup>ab</sup>	10.31±0.57 <sup>ab</sup>	2.88±1.15 <sup>ab</sup>	1.65±0.03 <sup>ab</sup>	0.12±0.02
SI 8V2	10.42±0.03 <sup>ab</sup>	ND	5.28±0.33 <sup>ab</sup>	0.68±0.00 <sup>ab</sup>	ND	17.29±0.71 <sup>b</sup>	30.77±0.78 <sup>ca</sup>	25.48±0.56 <sup>a</sup>	5.90±0.15 <sup>ab</sup>	3.70±0.10 <sup>a</sup>	0.64±0.04 <sup>ab</sup>
SI 8V4	12.34±0.90 <sup>a</sup>	5.17±0.79 <sup>a</sup>	2.59±0.13 <sup>ab</sup>	0.24±0.02 <sup>b</sup>	ND	13.24±1.07 <sup>b</sup>	19.66±2.02 <sup>a</sup>	49.92±5.05 <sup>a</sup>	7.38±0.70 <sup>a</sup>	2.47±0.28 <sup>fa</sup>	1.49±0.21 <sup>a</sup>
SI 9V1	8.16±0.43 <sup>ab</sup>	ND	5.02±0.54 <sup>ab</sup>	0.42±0.03 <sup>b</sup>	ND	14.91±1.65 <sup>b</sup>	24.83±2.73 <sup>b</sup>	40.23±2.76 <sup>ca</sup>	3.85±0.12 <sup>ab</sup>	2.05±0.20 <sup>ab</sup>	0.83±0.20 <sup>ab</sup>
SI 9V2	3.91±0.13 <sup>ab</sup>	0.95±0.05 <sup>c</sup>	6.23±0.01 <sup>b</sup>	0.65±0.00 <sup>ab</sup>	ND	12.41±0.11 <sup>c</sup>	18.75±0.00 <sup>ab</sup>	39.79±0.28 <sup>ca</sup>	5.32±0.09 <sup>ab</sup>	3.15±0.14 <sup>b</sup>	0.69±0.01 <sup>ab</sup>
SI 9V3	2.96±0.04 <sup>ab</sup>	6.24±0.32 <sup>b</sup>	3.10±0.02 <sup>ab</sup>	1.23±0.02 <sup>b</sup>	ND	9.39±0.25 <sup>b</sup>	11.82±0.27 <sup>ab</sup>	23.16±0.73 <sup>fa</sup>	5.65±0.21 <sup>a</sup>	1.68±0.01 <sup>ab</sup>	0.49±0.02 <sup>ab</sup>
SI 10CH	1.39±0.12 <sup>b</sup>	1.10±0.20 <sup>c</sup>	3.65±0.73 <sup>ab</sup>	0.52±0.15 <sup>b</sup>	ND	1.27±0.36 <sup>c</sup>	7.72±1.48 <sup>b</sup>	10.52±1.66 <sup>ab</sup>	4.96±0.33 <sup>ab</sup>	2.28±0.07 <sup>b</sup>	0.76±0.06 <sup>ab</sup>
SI 24L7	4.10±0.11 <sup>ab</sup>	1.30±0.04 <sup>c</sup>	3.42±0.17 <sup>ab</sup>	0.31±0.01 <sup>b</sup>	ND	2.79±0.07 <sup>ab</sup>	12.50±0.49 <sup>ab</sup>	11.42±0.77 <sup>ab</sup>	ND	2.95±0.14 <sup>a</sup>	0.13±0.01 <sup>b</sup>
SI 4CH	4.37±0.05 <sup>ab</sup>	ND	2.28±1.8 <sup>ab</sup>	0.16±0.00 <sup>b</sup>	ND	4.12±0.00 <sup>ab</sup>	15.00±0.00 <sup>ab</sup>	65.11±1.50 <sup>a</sup>	8.24±0.14 <sup>b</sup>	5.20±0.03 <sup>a</sup>	0.84±0.01 <sup>ab</sup>
SI 40R-A	2.30±0.00 <sup>ab</sup>	ND	4.92±0.03 <sup>ab</sup>	0.33±0.00 <sup>b</sup>	ND	3.79±0.00 <sup>ab</sup>	15.99±0.17 <sup>ab</sup>	15.95±1.08 <sup>ab</sup>	2.91±0.00 <sup>ab</sup>	2.49±0.02 <sup>fa</sup>	0.65±0.02 <sup>ab</sup>
SI 44F1	1.39±0.00 <sup>b</sup>	1.09±0.11 <sup>c</sup>	3.32±2.16 <sup>ab</sup>	0.34±0.00 <sup>b</sup>	ND	4.37±0.06 <sup>ab</sup>	12.80±0.24 <sup>ab</sup>	14.60±0.10 <sup>b</sup>	4.82±0.15 <sup>ab</sup>	4.53±0.19 <sup>b</sup>	0.25±0.10 <sup>b</sup>
SI 44F2	ND	0.92±0.00 <sup>c</sup>	1.82±0.01 <sup>b</sup>	0.45±0.07 <sup>b</sup>	ND	2.66±0.03 <sup>ab</sup>	12.83±0.23 <sup>ab</sup>	2.53±0.18 <sup>b</sup>	2.16±0.08 <sup>ab</sup>	1.40±0.10 <sup>ab</sup>	ND
SI 6CH	1.25±0.23 <sup>b</sup>	ND	2.78±0.26 <sup>ab</sup>	0.18±0.06 <sup>b</sup>	ND	3.66±0.38 <sup>ab</sup>	8.99±0.79 <sup>ab</sup>	51.09±5.46 <sup>a</sup>	3.31±0.36 <sup>ab</sup>	3.38±0.37 <sup>ca</sup>	0.13±0.00 <sup>b</sup>
SI 74F	1.62±0.01 <sup>ab</sup>	ND	3.75±0.05 <sup>ab</sup>	0.08±0.00 <sup>b</sup>	ND	5.52±0.00 <sup>ab</sup>	10.83±0.00 <sup>ab</sup>	24.67±0.07 <sup>a</sup>	7.20±0.10 <sup>ca</sup>	2.85±0.06 <sup>ca</sup>	0.14±0.00 <sup>b</sup>
T17V3	11.42±0.20 <sup>ab</sup>	15.56±0.40 <sup>a</sup>	0.60±0.00 <sup>b</sup>	2.22±2.04 <sup>a</sup>	3.10±0.05 <sup>a</sup>	10.77±0.44 <sup>b</sup>	8.43±0.57 <sup>b</sup>	35.15±1.60 <sup>ca</sup>	4.64±0.29 <sup>ab</sup>	1.28±0.12 <sup>ab</sup>	1.11±0.04 <sup>ca</sup>
T18V4	8.03±0.06 <sup>ab</sup>	8.30±2.80 <sup>b</sup>	2.24±0.66 <sup>ab</sup>	1.40±0.48 <sup>ab</sup>	ND	9.09±0.14 <sup>ab</sup>	11.89±0.63 <sup>ab</sup>	35.13±0.92 <sup>ca</sup>	4.70±0.23 <sup>ab</sup>	1.71±0.07 <sup>ab</sup>	0.92±0.03 <sup>ab</sup>
T19V1	10.86±0.29 <sup>ab</sup>	ND	6.47±0.69 <sup>a</sup>	0.70±0.00 <sup>ab</sup>	ND	20.41±0.99 <sup>a</sup>	34.67±1.53 <sup>ca</sup>	46.65±1.44 <sup>ca</sup>	5.54±0.15 <sup>ca</sup>	2.01±0.08 <sup>ab</sup>	1.14±0.08 <sup>ab</sup>
T21V1	11.35±0.34 <sup>ab</sup>	ND	9.89±0.08 <sup>a</sup>	0.42±0.03 <sup>b</sup>	ND	33.20±0.20 <sup>a</sup>	48.29±0.55 <sup>a</sup>	13.31±0.10 <sup>b</sup>	2.67±0.04 <sup>ab</sup>	0.81±0.01 <sup>a</sup>	0.36±0.02 <sup>ab</sup>
T078FA	1.86±0.03 <sup>ab</sup>	1.09±0.14 <sup>c</sup>	3.22±0.00 <sup>ab</sup>	0.67±0.03 <sup>ab</sup>	ND	6.63±0.07 <sup>a</sup>	12.72±0.06 <sup>ab</sup>	3.00±0.10 <sup>b</sup>	2.11±0.01 <sup>bc</sup>	2.23±0.07 <sup>ab</sup>	0.36±0.02 <sup>ab</sup>
T088FA	1.86±0.09 <sup>ab</sup>	0.93±0.02 <sup>c</sup>	2.41±0.17 <sup>ab</sup>	0.08±0.01 <sup>b</sup>	ND	6.30±0.01 <sup>b</sup>	10.04±0.16 <sup>ab</sup>	1.28±0.00 <sup>b</sup>	2.33±0.03 <sup>ab</sup>	1.07±0.03 <sup>ab</sup>	ND
T128F1	1.47±0.00 <sup>b</sup>	ND	ND	0.21±0.00 <sup>b</sup>	ND	3.98±0.02 <sup>ab</sup>	8.64±0.08 <sup>ab</sup>	40.60±0.35 <sup>ca</sup>	3.25±0.07 <sup>ab</sup>	1.89±0.06 <sup>ab</sup>	1.04±0.06 <sup>ca</sup>
T128F2	1.88±0.06 <sup>ab</sup>	0.83±0.02 <sup>c</sup>	2.82±0.05 <sup>ab</sup>	0.25±0.00 <sup>b</sup>	ND	4.78±0.09 <sup>ab</sup>	9.40±0.10 <sup>ab</sup>	ND	1.67±0.02 <sup>ab</sup>	1.39±0.04 <sup>ab</sup>	ND
T158FA	2.05±0.17 <sup>ab</sup>	ND	1.61±1.14 <sup>ab</sup>	0.53±0.02 <sup>ab</sup>	ND	8.11±0.43 <sup>ab</sup>	20.93±1.34 <sup>ab</sup>	29.65±1.62 <sup>ca</sup>	10.18±0.49 <sup>a</sup>	3.19±0.08 <sup>ab</sup>	0.28±0.11 <sup>b</sup>
T168FA	2.51±0.01 <sup>ab</sup>	1.05±0.12 <sup>c</sup>	3.90±0.00 <sup>ab</sup>	0.25±0.03 <sup>b</sup>	ND	12.22±0.18 <sup>ab</sup>	13.50±0.16 <sup>ab</sup>	24.86±0.09 <sup>a</sup>	6.00±0.04 <sup>ab</sup>	1.38±0.01 <sup>ab</sup>	0.36±0.04 <sup>ab</sup>

SI 1–579 Syrah harvests 2011–2019, 705–721 Tempranillo harvests 2007–2021, V San Francisco Valley, northeastern of Brazil; SP Spain; CH Chile; AF South Africa; AU7 Australian; AMA South of Brazil

ND not detected or <L0.05

Different lowercase letters in the columns represent statistically significant differences ( $p < 0.05$ ) by Tukey's test

**Table 4** Anthocyanins, stilbenes and antioxidant capacity in 'Syrah' and 'Tempranillo' red wines from San Francisco Valley and other of regions the world

Wines	Anthocyanins (mg/L)					Stilbenes (mg/L)		Antioxidant capacity	
	Delfinidin	Cyanidin	Picoidin	Malvidin	Pterocidin	Trans-resveratrol	Cis-resveratrol	FRAP †	DPPH ‡
S16V21	1.40 ± 0.05 <sup>a</sup>	ND	1.18 ± 0.09 <sup>a</sup>	76.08 ± 2.44 <sup>a</sup>	ND	1.89 ± 0.05 <sup>a</sup>	4.31 ± 0.11 <sup>a</sup>	68.20 ± 1.15 <sup>abcd</sup>	19.46 ± 5.0 <sup>abcd</sup>
S16V22	ND	ND	4.19 ± 0.42 <sup>d</sup>	2.94 ± 0.07 <sup>ab</sup>	2.87 ± 0.03 <sup>c</sup>	4.81 ± 0.41 <sup>bc</sup>	2.25 ± 1.44 <sup>b</sup>	68.20 ± 0.65 <sup>abcd</sup>	17.91 ± 0.27 <sup>abcd</sup>
S17V2	ND	ND	ND	ND	ND	4.59 ± 0.03 <sup>ab</sup>	ND	59.21 ± 2.57 <sup>abcd</sup>	18.08 ± 2.56 <sup>abcd</sup>
S18V2	ND	ND	4.15 ± 0.41 <sup>d</sup>	1.14 ± 0.13 <sup>b</sup>	ND	1.57 ± 0.05 <sup>b</sup>	ND	76.68 ± 0.17 <sup>d</sup>	20.94 ± 1.8 <sup>abc</sup>
S18V4	ND	ND	4.12 ± 0.40 <sup>d</sup>	4.99 ± 0.21 <sup>bc</sup>	ND	4.88 ± 0.12 <sup>bc</sup>	ND	62.95 ± 0.28 <sup>abcd</sup>	17.94 ± 0.82 <sup>abcd</sup>
S18V1	ND	4.46 ± 0.03 <sup>c</sup>	4.18 ± 0.40 <sup>d</sup>	1.27 ± 0.30 <sup>b</sup>	ND	4.85 ± 0.11 <sup>bc</sup>	ND	60.83 ± 0.54 <sup>abcd</sup>	19.81 ± 7.03 <sup>abcd</sup>
S18V2	ND	ND	4.18 ± 0.43 <sup>d</sup>	2.29 ± 0.20 <sup>ab</sup>	ND	1.08 ± 0.41 <sup>cd</sup>	ND	68.20 ± 1.09 <sup>abcd</sup>	18.28 ± 1.23 <sup>abcd</sup>
S18V3	ND	ND	4.13 ± 0.42 <sup>d</sup>	4.62 ± 0.44 <sup>bc</sup>	ND	4.83 ± 0.05 <sup>bc</sup>	2.32 ± 0.06 <sup>b</sup>	57.98 ± 0.02 <sup>abcd</sup>	16.63 ± 0.78 <sup>abcd</sup>
S14CHI	ND	ND	ND	4.65 ± 0.45 <sup>bc</sup>	ND	4.83 ± 0.07 <sup>bc</sup>	4.58 ± 0.04 <sup>b</sup>	56.91 ± 0.6 <sup>abcd</sup>	17.88 ± 4.48 <sup>abcd</sup>
S12AUT	ND	ND	4.15 ± 0.40 <sup>d</sup>	1.25 ± 0.09 <sup>b</sup>	ND	1.22 ± 0.44 <sup>c</sup>	0.66 ± 0.06 <sup>b</sup>	48.33 ± 0.94 <sup>bc</sup>	13.01 ± 0.88 <sup>d</sup>
S14CHI	4.02 ± 0.02 <sup>d</sup>	4.63 ± 0.03 <sup>c</sup>	4.58 ± 0.42 <sup>d</sup>	7.71 ± 0.08 <sup>a</sup>	3.44 ± 0.05 <sup>c</sup>	2.68 ± 0.08 <sup>a</sup>	1.27 ± 0.03 <sup>c</sup>	69.77 ± 0.17 <sup>cd</sup>	18.88 ± 3.89 <sup>abcd</sup>
S14BRA	ND	4.44 ± 0.03 <sup>c</sup>	4.15 ± 0.42 <sup>d</sup>	1.48 ± 0.02 <sup>bc</sup>	ND	4.88 ± 0.03 <sup>bc</sup>	ND	54.58 ± 0.65 <sup>abcd</sup>	15.08 ± 1.27 <sup>cd</sup>
S14AF1	ND	ND	4.23 ± 0.40 <sup>d</sup>	3.67 ± 0.04 <sup>b</sup>	ND	1.63 ± 0.44 <sup>c</sup>	1.44 ± 0.05 <sup>b</sup>	57.22 ± 0.54 <sup>abcd</sup>	17.52 ± 1.59 <sup>abcd</sup>
S14AF2	ND	ND	4.11 ± 0.41 <sup>d</sup>	1.84 ± 0.08 <sup>bc</sup>	ND	4.78 ± 0.41 <sup>bc</sup>	ND	48.44 ± 0.63 <sup>bc</sup>	14.16 ± 4.29 <sup>cd</sup>
S16CHI	ND	4.90 ± 0.03 <sup>b</sup>	4.38 ± 0.45 <sup>d</sup>	8.86 ± 0.87 <sup>bc</sup>	2.23 ± 0.01 <sup>b</sup>	4.71 ± 0.07 <sup>bc</sup>	0.68 ± 0.10 <sup>b</sup>	52.90 ± 0.46 <sup>abcd</sup>	15.34 ± 2.15 <sup>abcd</sup>
S17AF	ND	ND	4.49 ± 0.41 <sup>bc</sup>	10.93 ± 0.1 <sup>d</sup>	3.18 ± 0.08 <sup>b</sup>	1.63 ± 0.41 <sup>b</sup>	0.61 ± 0.03 <sup>b</sup>	50.96 ± 0.17 <sup>abcd</sup>	13.81 ± 1.24 <sup>d</sup>
T17V3	ND	ND	ND	4.39 ± 0.40 <sup>d</sup>	ND	4.58 ± 0.41 <sup>b</sup>	ND	67.26 ± 2.88 <sup>abcd</sup>	18.76 ± 12.37 <sup>abcd</sup>
T18V4	ND	ND	ND	4.66 ± 0.45 <sup>bc</sup>	ND	4.68 ± 0.45 <sup>bc</sup>	ND	70.04 ± 0.15 <sup>cd</sup>	19.79 ± 1.53 <sup>abcd</sup>
T19V1	ND	4.45 ± 0.03 <sup>c</sup>	4.21 ± 0.44 <sup>d</sup>	2.18 ± 0.30 <sup>ab</sup>	ND	4.65 ± 0.42 <sup>bc</sup>	ND	80.08 ± 0.02 <sup>d</sup>	22.88 ± 0.41 <sup>cd</sup>
T21V1	ND	4.59 ± 0.02 <sup>c</sup>	2.48 ± 0.40 <sup>d</sup>	8.38 ± 0.08 <sup>a</sup>	3.14 ± 0.03 <sup>b</sup>	4.48 ± 0.40 <sup>b</sup>	ND	69.42 ± 0.50 <sup>abcd</sup>	25.13 ± 13.94 <sup>d</sup>
T07SPA	ND	4.48 ± 0.03 <sup>c</sup>	4.22 ± 0.40 <sup>d</sup>	4.38 ± 0.10 <sup>d</sup>	ND	4.57 ± 0.43 <sup>bc</sup>	ND	60.83 ± 0.31 <sup>abcd</sup>	16.75 ± 0.25 <sup>abcd</sup>
T08SPA	ND	ND	ND	1.42 ± 0.44 <sup>bc</sup>	ND	4.58 ± 0.40 <sup>b</sup>	ND	51.44 ± 0.96 <sup>abcd</sup>	16.28 ± 2.78 <sup>abcd</sup>
T12SP1	ND	4.43 ± 0.03 <sup>c</sup>	ND	2.28 ± 0.08 <sup>ab</sup>	ND	4.54 ± 0.41 <sup>b</sup>	ND	51.28 ± 0.35 <sup>abcd</sup>	16.75 ± 2.88 <sup>abcd</sup>
T12SP2	ND	ND	ND	4.66 ± 0.42 <sup>bc</sup>	ND	4.43 ± 0.44 <sup>b</sup>	ND	42.41 ± 1.48 <sup>c</sup>	15.18 ± 12.91 <sup>cd</sup>
T18SPA	4.54 ± 0.04 <sup>a</sup>	4.57 ± 0.03 <sup>b</sup>	4.84 ± 0.47 <sup>d</sup>	19.24 ± 0.92 <sup>a</sup>	3.52 ± 0.09 <sup>c</sup>	1.67 ± 0.49 <sup>b</sup>	1.46 ± 0.10 <sup>b</sup>	68.78 ± 1.33 <sup>abcd</sup>	16.76 ± 4.89 <sup>abcd</sup>
T16SPA	1.19 ± 0.02 <sup>b</sup>	4.61 ± 0.03 <sup>c</sup>	4.80 ± 0.46 <sup>d</sup>	29.23 ± 0.45 <sup>b</sup>	ND	4.84 ± 0.40 <sup>bc</sup>	1.17 ± 0.05 <sup>b</sup>	41.31 ± 0.58 <sup>c</sup>	17.41 ± 10.12 <sup>abcd</sup>

S17-S19 Syrah harvests 2011–2019; T07-T21 Tempranillo harvests 2007–2021; V San Francisco Valley, northeastern of Brazil; SP/SPA Spain, CH/ Chile; AF South African; AUT Australian; BRA South of Brazil

ND not detected or <LOD

<sup>1</sup>Values are expressed as mmol Fe<sup>2+</sup>/L ± standard deviation

<sup>2</sup>Values are expressed as mM TEAC L<sup>-1</sup> ± standard deviation

Different lowercase letters in the columns represent statistically significant differences ( $p < 0.05$ ) by Tukey's test

to observe that, in Syrah wine, the variables Syringic acid, *p*-Coumaric acid, Catechin, Epicatechin, Procyanidin B1, Procyanidin B2, Rutin, Kaempferol 3-glucoside, naringenin, DPPH and FRAP showed significant difference between wines from the tropical region of SPV and those from other regions of the world. The Tempranillo wine presented the same statistical differences as the Syrah wine, with the exception of epicatechin ( $P = 0.33$ ), rutin ( $P = 0.19$ ) and procyanidin B2 ( $P = 0.31$ ).

#### Antioxidant capacity

The antioxidant capacity in vitro of the wine samples was measured by the free radical scavenging method (DPPH) and iron chelation power (FRAP). For DPPH, the results were expressed as equivalent to Trolox in millimoles per liter of

the sample (mM TEAC L<sup>-1</sup>). For FRAP antioxidant capacity (AOX) was expressed as equivalent in mmol Fe<sup>2+</sup>/L. Antioxidant capacity is associated with the composition of phenolics present in wines, these being the main antioxidants of this beverage (Muselik et al. 2007). Table 4 presents the results, which ranged from 41.31 to 80.08 TEAC mM L<sup>-1</sup> for FRAP and 13.01 to 25.13 TEAC mM L<sup>-1</sup> for DPPH.

The AOX of the studied wines were considered higher than the observed in the study carried by Van Leeuw et al. (2014), when 38 samples of red wines from different countries, elaborated with classical grapes such as Cabernet Sauvignon, Syrah, Merlot, Sangiovese, Pinot Noir and Nero d'Avola, were analyzed, with values ranging from 3.71 to 8.69 mmol TEAC L<sup>-1</sup> (DPPH).

In general, AOX values in SPV 'Syrah' wines (FRAP 57–76 mM Fe<sup>2+</sup>/L; DPPH; 17–21 mM TE/L) were higher

**Table 5** Comparison (mean  $\pm$  SD) between Syrah and Tempranillo red wines from San Francisco Valley-SFV and other of regions the world

Response variables	Syrah SFV (n=8)	Syrah world (n=8)	P-values <sup>a</sup>
<i>Phenolic acids</i> mg/L			
Galic acid	63.9 $\pm$ 14.92	51.62 $\pm$ 14.61	0.03
Syringic acid	2.41 $\pm$ 1.07	3.6 $\pm$ 0.59	<0.01
Trans-caftaric acid	57.02 $\pm$ 53.93	53.17 $\pm$ 15.5	0.36
Chlorogenic acid	0.77 $\pm$ 0.99	0.69 $\pm$ 0.19	0.25
Caffeic acid	3.83 $\pm$ 1.85	2.49 $\pm$ 1.1	0.05
p-Coumaric acid	6.03 $\pm$ 2.85	3.07 $\pm$ 2.04	<0.01
<i>Flavanols</i> mg/L			
(+) Catechin	7.39 $\pm$ 3.1	2.05 $\pm$ 1.44	<0.01
(-) Epicatechin	5.29 $\pm$ 2.18	3.24 $\pm$ 1.19	<0.01
(-) Epicatechin gallate	1.63 $\pm$ 2.48	0.55 $\pm$ 0.58	0.92
(-) Epigallocatechin gallate	0.56 $\pm$ 0.33	0.29 $\pm$ 0.15	0.01
Procyanidin A2	0.18 $\pm$ 0.5	0.00 $\pm$ 0.00	0.16
Procyanidin B1	13.79 $\pm$ 3.94	3.52 $\pm$ 1.25	<0.01
Procyanidin B2	23.06 $\pm$ 8.83	12.08 $\pm$ 2.75	<0.01
<i>Flavanols</i> mg/L			
Myricetin	27.33 $\pm$ 14.84	24.49 $\pm$ 21.27	0.47
Quercetin 3-glucoside	5.54 $\pm$ 2.04	4.91 $\pm$ 2.04	0.39
Rutin	2.31 $\pm$ 0.79	3.14 $\pm$ 1.19	0.63
Kaempferol 3-glucoside	0.69 $\pm$ 0.42	0.36 $\pm$ 0.32	0.04
<i>Anthocyanins</i> mg/L			
Delphinidin 3-glucoside	0.18 $\pm$ 0.48	0.00 $\pm$ 0.01	0.92
Cyanidin 3-glucoside	0.06 $\pm$ 0.16	0.2 $\pm$ 0.27	0.10
Pelargonidin 3-glucoside	0.51 $\pm$ 1.04	0.26 $\pm$ 0.19	0.53
Malvidin 3-glucoside	10.65 $\pm$ 25.56	4.65 $\pm$ 3.81	0.05
Petunidin 3-glucoside	0.37 $\pm$ 1.01	1.23 $\pm$ 1.65	0.06
<i>Flavonones</i> mg/L			
Naringenin	1.76 $\pm$ 1.38	3.28 $\pm$ 1.43	<0.01
<i>Stilbenes</i> mg/L			
Cis-resveratrol	1.11 $\pm$ 1.64	0.66 $\pm$ 0.5	0.54
Trans-resveratrol	1.08 $\pm$ 0.42	1.22 $\pm$ 0.49	0.56
DPPH (mM TEAC L <sup>-1</sup> )	18.16 $\pm$ 1.26	15.48 $\pm$ 1.97	0.00
FRAP (nmol Fe <sup>2+</sup> /L)	60.91 $\pm$ 6.11	54.14 $\pm$ 7.80	0.00
Response variables	Tempranillo VSF (n=4)	Tempranillo world (n=6)	P-values <sup>a</sup>
<i>Phenolic acids</i> mg/L			
Galic acid	59.55 $\pm$ 31.34	39.66 $\pm$ 14.57	0.07
Syringic acid	1.84 $\pm$ 0.39	2.63 $\pm$ 0.71	0.01
Trans-Caftaric acid	37.64 $\pm$ 32.69	51.46 $\pm$ 29.59	0.38
Chlorogenic acid	0.69 $\pm$ 0.85	0.96 $\pm$ 1.27	0.85
Caffeic acid	2.86 $\pm$ 2.3	2.32 $\pm$ 1.16	0.56
p-Coumaric acid	2.65 $\pm$ 2.13	2.33 $\pm$ 1.39	0.50
<i>Flavanols</i> mg/L			
(+) Catechin	10.41 $\pm$ 1.5	1.93 $\pm$ 0.33	<0.01
(-) Epicatechin	4.8 $\pm$ 3.91	2.33 $\pm$ 1.36	0.53
(-) Epicatechin gallate	5.97 $\pm$ 7.03	0.65 $\pm$ 0.49	0.55
(-) Epigallocatechin gallate	1.19 $\pm$ 1.08	0.33 $\pm$ 0.21	<0.01
Procyanidin A2	0.77 $\pm$ 1.43	0 $\pm$ 0	0.09
Procyanidin B1	18.37 $\pm$ 10.26	7.04 $\pm$ 2.8	0.04

**Table 5** (continued)

Response variables	Tempranillo SFV (n=4)	Tempranillo world (n=6)	P-values*
Procyanidin B2	25.82 ± 17.58	12.54 ± 4.34	0.31
<i>Flavanols</i> mg/L			
Myricetin	32.56 ± 12.93	16.61 ± 16.62	0.03
Quercetin 3-glucoside	4.39 ± 1.13	4.26 ± 3.14	0.38
Rutin	1.45 ± 0.49	1.86 ± 0.74	0.19
Kaempferol 3-glucoside	0.88 ± 0.34	0.34 ± 0.37	0.01
<i>Anthocyanins</i> mg/L			
Delphinidin 3-glucoside	0.00 ± 0.00	0.29 ± 0.47	0.09
Cyanidin 3-glucoside	0.26 ± 0.28	0.35 ± 0.27	0.60
Peonidin 3-diglucoside	0.67 ± 1.12	0.33 ± 0.41	0.90
Malvidin 3-glucoside	2.98 ± 3.53	9.64 ± 11.29	0.10
Petunidin 3-glucoside	0.78 ± 1.45	0.59 ± 1.37	0.87
<i>Flavonones</i> mg/L			
Naringenin	0.00 ± 0.00	0.81 ± 1.24	0.08
<i>Stilbenes</i> mg/L			
Cis-resveratrol	0.00 ± 0.00	0.44 ± 0.66	0.09
Trans-resveratrol	0.60 ± 0.09	0.76 ± 0.45	0.91
DPPH (mM TEAC L <sup>-1</sup> )	20.96 ± 2.66	16.22 ± 0.71	0.00
FRAP (mmol Fe <sup>2+</sup> /L)	71.70 ± 4.94	51.85 ± 9.20	0.00

Values are expressed as mean of triplicate determination ± standard deviation

\*Significant correlations at 5% probability of error ( $p < 0.05$ ) obtained by Student-*t* test for independent samples or by Mann-Whitney test

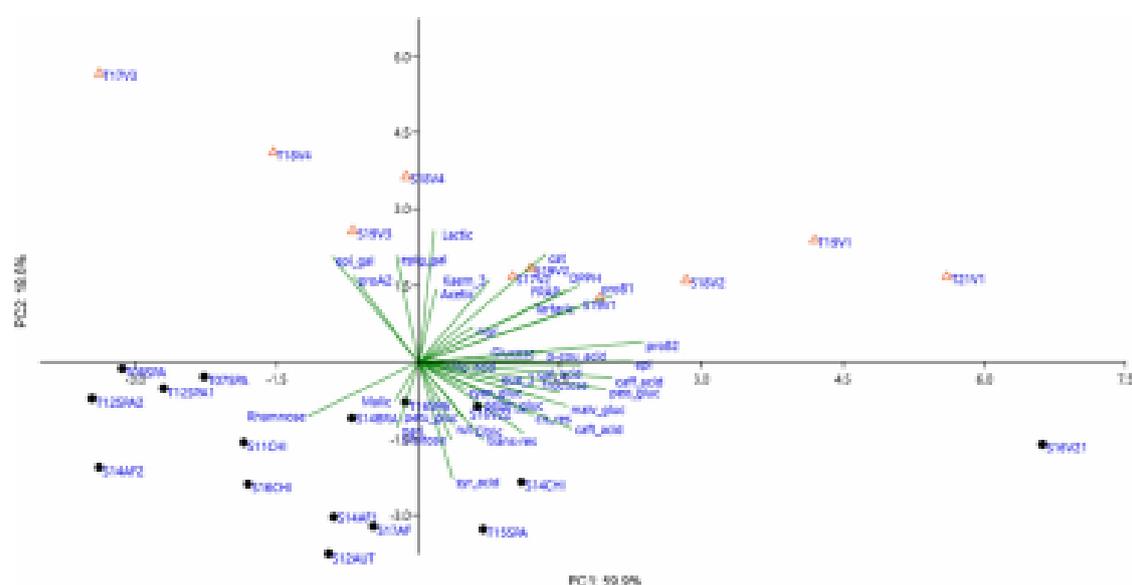
than in samples from other world regions (FRAP 45–69 mM Fe<sup>2+</sup>/L; DPPH 13–21 mM TE/L). For 'Tempranillo' wine, the AOX values of the SFV (FRAP 67–80 mM Fe<sup>2+</sup>/L; DPPH; 19–25 mM TE/L) were also higher than in samples from other world regions (FRAP 42–64 mM Fe<sup>2+</sup>/L; DPPH 13–17 mM TE/L). These results can be explained by the higher levels of procyanidins B1 and B2 in SFV wines (Table 5). These compounds have the highest antioxidant activity in vitro by the methods with FRAP and DPPH among the main phenolics of wines, reaching three times more AOX than anthocyanin, catechin and phenolic acid molecules (Mudnic et al. 2010; Muselik et al. 2007). Other studies have also highlighted procyanidins B1 and B2 as phenolics associated with high values of antioxidant capacity evaluated by methods with DPPH, ABTS, FRAP and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in commercial wines and grape juices of SFV (dos Santos Lima et al. 2022; Dutra et al. 2018; Padilha et al. 2017a).

#### Principal components analysis (PCA)

Among the chemometric techniques used for wine authentication, PCA is the most used. Figure 1 presents the principal component analysis between all chemical variables analyzed of Syrah and Tempranillo wines from SFV and other world regions. The first main component (PC1) explained 59.9% of the variance of the experiment, and the second component

(PC2) explained 18.6%, totaling 78.5% of the total variance. The positive PC1 grouped the Syrah and Tempranillo wines from SFV, associated with the highest values of epicatechin, procyanidin B1, procyanidin B2, caffeic acid, anthocyanins and antioxidant capacity (DPPH and FRAP). The positive PC2 grouped the Syrah and Tempranillo wines from the SFV harvests of 2017, 2018, and 2019, associated with the highest values of catechin, epicatechin gallate and lactic acid. All Syrah and Tempranillo wines from different harvests, from Chile, South Africa, Australia, and Spain were grouped in the negative PC1 and PC2. The results indicate that there is a difference in the wines of the San Francisco Valley from the wines of other regions, mainly by the catechin, procyanidins B1 and B2, lactic acid compounds and the antioxidant capacity, which stood out for the highest values. The results of the PCA corroborated those obtained in the comparisons by the Tukey test (Tables 1, 2, 3 and 4), reinforcing the chemometric analysis of PCA. The results presented indicate that the phenolic, sugar, and organic acid compositions, together with the evaluation of antioxidant capacity analyzed with multivariate and univariate data made it possible to dissociate the wines of the SFV (tropical region) from other geographical origins (temperate climate).

According to (Versari et al. 2014) the combination of instrumental analyses with multivariate statistics have allowed the successful evaluation of several products



**Fig. 1** Principal component analysis of phenolic compounds, organic acids, sugars and antioxidant capacity in Syrah and Tempranillo (*Vitis vinifera* L.) wines from San Francisco Valley and other regions of the world. All data are expressed as mean values of 3 replicates  $\pm$  standard deviation. Legend: S11–S19 = Syrah harvests 2011–2019; T07–T21 = Tempranillo harvests 2007–2021; V = San Francisco Valley, northeastern of Brazil; SP = Spain; CH = Chile; AF = South African; AU = Australian; BR = South of Brazil. Gal\_acid, gallic acid; Syr\_acid, syringic acid; Caffeic\_acid, caffeic acid; Chlo\_acid, Chlorogenic

acid; Caffeic\_acid, caffeic acid; p-cou, p-coumaric acid; Cat, catechin; Epi\_gal, epicatechin gallate; Epi, epicatechin; Epi\_gal, epigallocatechin gallate; ProA2, procyanidin A2; ProB1, procyanidin B1; ProB2, procyanidin B2; Myr, myricetin; Que\_3, quercetin 3-glucoside; Rut, rutin; Kaem\_3, kaempferol 3-glucoside; Delph\_gluc, delphinidin 3-O-glucoside; Cyan\_gluc, cyanidin 3-O-glucoside; Petu\_gluc, petunidin 3-O-glucoside; Pseu\_gluc, pseudin 3-O-glucoside; Malv\_gluc, malvidin 3-O-glucoside; Trans\_res, trans-resveratrol; cis\_res, cis-resveratrol; Nari, naringenin

according to cultivars, geographic origin and certain aspects of the winemaking process, as well as in the present study.

PCA chemometric techniques were used to differentiate wines by the profile of sugars and acids, and it was able to differentiate the different types of products by these metabolites (Coelho et al. 2018). In the present work, malic acid was one of the main metabolites for differentiating the wines of the SPV from the other regions of origin.

In the present study, it was evidenced that catechin, procyanidins B1 and B2, lactic acid and antioxidant capacity were the chemical markers that possibly differentiated the wines Syrah and Tempranillo from the San Francisco Valley from other world regions.

## Conclusion

In the present work, it was possible to differentiate Syrah and Tempranillo wines from the San Francisco Valley from other world regions by using univariate statistics and chemometrics, with a PCA using phenolic composition, sugar and organic acid compositions by HPLC–DAD/RIID. Catechin, procyanidins B1 and B2, lactic acid and antioxidant capacity

were the markers responsible for the identification of wines from SPV, a tropical region, when compared with wines from temperate regions such as Chile, Spain, Australia, South Africa and South of Brazil. The data reported here contribute to the knowledge of the potential for producing quality wines in tropical climate regions.

**Acknowledgements** The authors would like to thank the wineries in the San Francisco Valley for providing the wine samples analyzed in this study.

**Authors' contributions** Conceptualization, methodology, writing—original draft preparation, DML; resources, visualization, GEP; Conceptualization, methodology, supervision, ALS; Conceptualization, methodology, writing—original draft preparation, supervision, MdSL.

**Funding** This research was funded by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), financial code 001.

**Availability of data and material** The datasets generated during and/or analysed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

**Code availability** Not applicable.

**Declarations**

**Conflict of interest** The authors have declared that they have no conflict of interest.

**Ethics approval** Not applicable.

**Consent to participate** Not applicable.

**Consent for publication** Not applicable.

## References

- Alves Filho BG, Silva LMA, Ribeiro PRV, de Brito ES, Zaccaro GD, Souza-Lello PC, Marques ATB, Quintela AL, Lansen FH, Camato KM (2019) <sup>1</sup>H NMR and LC-MS-based metabolomic approach for evaluation of the seasonality and viticultural practices in wines from São Francisco River Valley, a Brazilian semi-arid region. *Food Chem* 289:558–567. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.103>
- Belmiro TMC, Pereira GE, Palm APS (2017) Red wines from South America: content of phenolic compounds and chemometric distinction by origin. *Microchem J* 133:114–120. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.03.018>
- Brediga M, Travaglia F, Locatelli M (2019) Valorisation of grape pomace: an approach that is increasingly reaching its maturity—a review. *Int J Food Sci Technol* 54(4):933–942. <https://doi.org/10.1111/ijfs.14118>
- Cheyrier V, Ducaud-Paton M, Salas E, Maury C, Souquet JM, Sarrin-Manchado P et al (2006) Structure and properties of wine pigments and tannins. *Am J Enol Vitic* 57(3):298–305
- Coolbo EM, da Silva Padilha CV, Miskinis GA, de Sá AGB, Pereira GE, de Azevêdo LC, dos Santos Lima M (2018) Simultaneous analysis of sugars and organic acids in wine and grape juices by HPLC: method validation and characterization of products from northeast Brazil. *J Food Compos Anal* 66:160–167. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2017.12.017>
- Costa NL, Liebmann LAG, Castro IA, Barbosa R (2019) The use of data mining to classify Carménère and Merlot wines from Chile. *Expert Syst* 36(2):e12361. <https://doi.org/10.1111/eesy.12361>
- da Dutra M, Rodrigues CP, de Oliveira LL, Pereira GE, dos Lima MS (2018) Integrated analyses of phenolic compounds and minerals of Brazilian organic and conventional grape juices and wines: Validation of a method for determination of Ca, Fe and Mn. *Food Chem* 269:157–165. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.014>
- dos Lima MS, de Silani ISV, Tealido IM, Corrêa LC, Biasoto ACT, Pereira GE, Bordignon-Luiz MT, Ninow JL (2014) Phenolic compounds, organic acids and antioxidant activity of grape juices produced from new Brazilian varieties planted in the Northeast Region of Brazil. *Food Chem* 161:94–103. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.109>
- de MacêdoMorais S, de Souza Galvão M, Olegario LS, de Carvalho LM, Pereira GE, de Andrade Lima LL, da Silva FLH, Madruga MS (2012) Identification of Chemical Markers of Commercial Tropical Red Wine Candidates for the São Francisco Valley Geographical Indication. *Food Anal Methods*. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02225-8>
- de Oliveira JB, Egipto R, Laureano O, de Castro R, Pereira GE, Ricardo-da-Silva JM (2019b) Climate effects on physicochemical composition of Syrah grapes at low and high altitude sites from tropical grown regions of Brazil. *Food Res Int* 121:870–879. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.01.011>
- de Oliveira JB, Egipto R, Laureano O, de Castro R, Pereira GE, Ricardo-da-Silva JM (2019a) Chemical and Sensorial Characterization of Tropical Syrah Wines Produced at Different Altitudes in Northeast of the Brazil. *South African J Enol Viticult* 40(2). <https://doi.org/10.21548/40-2-3101>
- da Padilha CVS, Carrancho Telles Biasoto A, Corrêa LC, dos Santos Lima M, Pereira GE (2017a) Phenolic compounds profile and antioxidant activity of commercial tropical red wines (*Vitis rotifera* L.) from São Francisco Valley, Brazil. *J Food Biochem* 41(3):e12346. <https://doi.org/10.1111/jfbc.12346>
- da Padilha CVS, Miquelis GA, Souza MEOS, Pereira GE, Oliveira D, Bordignon-Luiz MT, dos Santos Lima M (2017b) Rapid determination of flavonoids and phenolic acids in grape juices and wines by RP-HPLC/DAD: method validation and characterization of commercial products of the new Brazilian varieties of grape. *Food Chem* 228:106–115. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.137>
- da Silva MIR, da Silva Padilha CV, dos Santos Lima M, Pereira GE, Filho WGV, Moura MF, Tecchio MA (2019) Grape juices produced from new hybrid varieties grown on Brazilian coteausks—Bioactive compounds, organic acids and antioxidant capacity. *Food Chem* 289:714–722. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.060>
- dos Santos Lima M, Ferreira ETJ, de Souza MEAO, Pereira GE, Fedrigo IMT (2022) Artificial neural network: a powerful tool in associating phenolic compounds with antioxidant activity of grape juices. *Food Anal Methods* 15(2):527–540. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02144-8>
- de Xavier Machado TO, Portugal IBM, da Padilha CVS, Ferreira Padilha F, dos Santos Lima M (2021). New trends in the use of enzymes for the recovery of polyphenols in grape byproducts. *J Food Biochem* 45(5). <https://doi.org/10.1111/jfbc.13712>
- Garrido J, Borges F (2013) Wine and grape polyphenols—a chemical perspective. *Food Res Int* 54(2):1844–1858. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.08.002>
- Garrido-Barbaeluis G, Baica A, Schuckel J, Zietzman AJJ, Willits WGT, Moore JP, Du Toit WJ (2019) Investigating the relationship between grape cell wall polysaccharide composition and the extractability of phenolic compounds into Shiraz wines. Part I: Vintage and ripeness effects. *Food Chem* 278:36–46. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.134>
- Granato D, Koot A, Schmitzer E, van Ruth SM (2015) Authentication of geographical origin and crop system of grape juices by phenolic compounds and antioxidant activity using chemometrics: authentication of purple grape juices. *J Food Sci* 80(3):C584–C593. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12794>
- Granato D, Santos JS, Escher GB, Ferreira BL, Maggio RM (2016) Use of principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) for multivariate association between bioactive compounds and functional properties in foods: a critical perspective. *Trends Food Sci Technol* 72:83–90. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.12.006>
- Kim YK, Gao Q, Packer L (2002) Free radical scavenging activity of red ginseng aqueous extracts. *Toxicology* 171(2):149–156. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(01\)00585-6](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(01)00585-6)
- Lima MDS, Leite APDS, Sampaio VC, Viarello F, Lima GPP (2015) Influence of the harvest season on analytical characteristics of Syrah Grapes and wines produced in the Northeast Region of Brazil. *Int J Agric For S* 151–159. <https://doi.org/10.5923/j.ijaf.20150502.09>
- Margraf T, Santos ENT, de Andrade EF, van Ruth SM, Granato D (2016) Effects of geographical origin, variety and farming system

- on the chemical markers and in vitro antioxidant capacity of Brazilian purple grape juices. *Food Res Int* 82:145–155. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.02.005>
- Meinert LD (2018) The science of terroir. *Elements* 14(3):153–158. <https://doi.org/10.2138/gselements.14.3.153>
- Mudric I, Moshk D, Rastija V, Vukovic J, Brizic L, Katalinic V, Kozina B, Medic-Saric M, Boban M (2010) Antioxidative and vasodilatory effects of phenolic acids in wine. *Food Chem* 119(3):1205–1210. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.08.038>
- Musclik J, Garcia-Alonso M, Martín-López M, Žemlička M, Rivas-Gonzalo J (2007) Measurement of antioxidant activity of wine catechins, procyanidins, anthocyanins and pyrananthocyanins. *Int J Mol Sci* 8(8):797–809. <https://doi.org/10.3390/8080797>
- Palade LM, Croitoru C, Alba C, Bada GL, Popa ME (2021) Identification of tentative traceability markers with direct implications in polyphenol fingerprinting of red wines: application of LC-MS and chemometrics methods. *Separations* 4(12):233. <https://doi.org/10.3390/separations4120233>
- Robles A, Fabjanowicz M, Chmiel T, Plońska-Wasyłka J (2019) Determination and identification of organic acids in wine samples. Problems and challenges. *TrAC Trends Anal Chem* 120:115630. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115630>
- Rufino MDSM, Alves RE, de Brito ES, de Moraes SM, Sampaio CDG, Pérez-Jiménez J, Saura-Calixto FD (2006) Metodologia científica: Determinação da atividade antioxidante total em frutas pelo método de redução do ferro (FRAP). *Comunicado Técnico Embrapa* 125:1–4
- Van Leeuw R, Kevers C, Pincemail J, Defraigne JO, Dommes J (2014) Antioxidant capacity and phenolic composition of red wines from various grape varieties: Specificity of Pinot Noir. *J Food Compos Anal* 36:40–50. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2014.07.001>
- Verissimo CM, Alcântara RL, de Lima LL, Pereira GE, Maciel MIS (2021) Impact of chemical profile on sensory evaluation of tropical red wines. *Int J Food Sci Technol* 56(7):3588–3599. <https://doi.org/10.1111/ijfs.14987>
- Versari A, Laurie VF, Ricci A, Laghi L, Parpinello GP (2014) Progress in authentication, typification and traceability of grapes and wines by chemometric approaches. *Food Res Int* 60:2–18. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.02.007>

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

**ARTIGO II****Espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectroscopia RMN <sup>1</sup>H na avaliação dos constituintes químicos que determinam os parâmetros de qualidade dos vinhos tintos do Vale do São Francisco**

Dayene Louyse Lírio Dantas<sup>1</sup>, Marcos dos Santos Lima<sup>1,4</sup>, Giuliano Elias Pereira<sup>2</sup>, Antônia Lucia de Souza<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, CT, Campus I, CEP 58051-90, João Pessoa, Paraíba, Brazil.

<sup>2</sup> Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Uva e Vinho, Rua Livramento 515, PO Box 130, Bento Gonçalves, RS CEP 95701-008, Brazil.

<sup>3</sup> Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, CCEN, Campus I, CEP 58051-900 João Pessoa, Paraíba, Brazil.

<sup>4</sup> Instituto Federal do Sertão Pernambucano, Departamento de Tecnologia em Alimentos, Campus Petrolina, Rod. BR 407 Km 08, S/N, Jardim São Paulo, CEP 56314-520 Petrolina, PE, Brazil.

**\*Correspondence**

Prof. Dra. Antonia Lucia de Souza  
Department of Chemistry  
Federal University of Paraíba  
CEP 58051-900 João Pessoa, Paraíba, Brazil.  
[antonia\\_lucia@yahoo.com.br](mailto:antonia_lucia@yahoo.com.br)

**Resumo**

Este estudo traz a análise metabolômica de vinhos Syrah e Tempranillo de diferentes safras produzidos no Vale do São Francisco (VSF), por AAS e RMN <sup>1</sup>H. Foram determinados os minerais (K, Mg, Mn, Cu e Zn), e os valores obtidos foram dentro dos limites aceitáveis. O glicerol e os ácidos láctico e succínico foram os principais constituintes das amostras. O álcool 2,3-butanediol, importante nas propriedades sensoriais dos produtos, foi identificado nos vinhos Tempranillo e apenas na safra 2014 de Syrah. Os fenólicos ácido gálico e o resveratrol foram identificados em todos os vinhos, em quantidades pequenas. O estudo não identificou substâncias nocivas à saúde humana e nem oriundas de práticas inadequadas de vitivinicultura nos vinhos do VSF. Levando em consideração que foram avaliadas amostras de diferentes vinícolas, o estudo indica que os vinhos Tempranillo e Syrah produzidos no VSF apresentam composições dentro dos valores da legislação, como tipicidades específicas da região.

**Palavras-chave:** Vinho. Syrah. Tempranillo. RMN <sup>1</sup>H. Minerais. Origem geográfica.

## 44 1. Introdução

45

46 O Vale do São Francisco (VSF), localizado no Nordeste do Brasil, é conhecido por suas  
47 características edafoclimáticas, com temperatura anual média em torno de 26 °C, que  
48 proporciona às videiras um ciclo contínuo de produção de uvas (Pereira et al., 2019). As  
49 condições climáticas combinada com métodos de irrigação das videiras, a partir da água do Rio  
50 São Francisco, permitem a obtenção de duas ou três colheitas em qualquer época do ano (Leão;  
51 Chaves, 2019). É a primeira região de vitivinicultura tropical semiárida do Brasil a receber a  
52 Indicação Geográfica (BRASIL, 2022). A região é destacada comercialmente por seus vinhos  
53 tintos, especialmente as cultivares Syrah e Tempranillo, que têm se tornado cada vez mais  
54 conhecidas tanto nacional quanto internacionalmente.

55 *Vitis vinifera* cv. Syrah, também conhecida como Shiraz, é amplamente cultivada em todo  
56 o mundo, especialmente na França, Austrália e EUA. Em 2017 estima-se que foi a sétima uva  
57 de vinho mais cultivada do mundo, com cerca de 142.450 hectares. A popularidade da Syrah  
58 tem aumentado nos últimos anos no mundo inteiro (Xiao et al., 2022). Na região do VSF, é a  
59 variedade tinta mais importante da região, sendo que a colheita da uva se dá em duas estações,  
60 primeiro e segundo semestre do ano. De acordo com (Oliveira et al., 2019), a estação de colheita  
61 tem forte impacto na qualidade dos vinhos, além das técnicas de viticultura. O estudo inclusive  
62 indica que uvas Syrah colhidas em dezembro, caracterizada por temperaturas mais quentes,  
63 podem ser usadas na produção de tintos jovens, ou vinhos espumantes, enquanto as uvas  
64 colhidas no primeiro semestre (maio-junho), com temperaturas mais amenas, que conferem  
65 maior concentração de fenólicos e acidez aos vinhos, podendo ser empregadas na obtenção de  
66 vinhos tintos de guarda, envelhecidos em barricas de carvalho.

67 *Vitis vinifera* L. cv. Tempranillo é uma variedade de uva de cor intensa e baixa acidez,  
68 originária de La Rioja, Espanha. De acordo com Garrido et al., 2016 a uva Tempranillo (uma  
69 variedade típica das zonas mais frias) requer uma necessidade maior na irrigação, que contribui  
70 para o aumento de compostos como antocianinas. Contudo, a variedade teve uma boa adaptação  
71 no VSF, sendo a segunda uva tinta mais importante da região, que apesar de ser uma região de  
72 clima tropical, há o regime da irrigação ao longo do ano dado à facilidade do uso da água do  
73 Rio São Francisco, possibilitando à videira vegetar de forma contínua (Pereira et al.,2020).

74 O vinho é produzido a partir da fermentação de uvas e é considerado uma bebida composta  
75 por uma mistura complexa de água, etanol, ácidos orgânicos e carboidratos, além de uma ampla  
76 variedade de compostos aromáticos, polifenólicos e minerais em quantidades relativamente  
77 pequenas, porém não menos importantes do que os demais constituintes (Soleas et al., 1997).

78 O conteúdo mineral depende de alguns aspectos, incluindo condições climáticas, práticas  
79 vitivinícolas e enológicas (Botelho et al., 2021), geoquímica do solo e porta-enxerto da videira  
80 (Catarino et al., 2018), além dos procedimentos de fabricação e armazenamento (Hopfer et al.,  
81 2013). Assim, a análise de minerais é fundamental para compreender a composição química do  
82 vinho, pois a depender da concentração encontrada, pode estar associado a efeitos antioxidantes  
83 (Dani et al., 2012) ou podem causar danos à saúde dos consumidores (Tariba, 2011), bem  
84 podem afetar negativamente a qualidade do vinho causando instabilidade e alterações de cor e  
85 sabor (V. D. S. Oliveira et al., 2018).

86 Dentro os elementos minerais, o potássio é o nutriente exportado em maior quantidade pela  
87 videira (Terra, 2003) e importante para a manutenção da quantidade de água nas plantas, uma  
88 vez que a absorção de água pela célula e pelos tecidos é, frequentemente, consequência da  
89 absorção ativa do potássio, no entanto, altas concentrações de potássio no solo da videira inibem  
90 a absorção de magnésio (Malavolta, 1996). No entanto, a Organização Internacional da Vinha  
91 e do Vinho (OIV) não estabelece limites para todos os minerais, mas para Zn e Cu o limite  
92 máximo é de 5 mg. L<sup>-1</sup> e 1 mg. L<sup>-1</sup>, respectivamente (OIV, 2015).

93 A análise por Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H) é uma ferramenta  
94 extremamente útil na detecção de diversos componentes do vinho em uma única análise. Por  
95 isso é amplamente empregada para monitorar a metabolômica dos vinhos. Embora não tenha  
96 grande sensibilidade comparada a técnicas como a cromatografia gasosa, apresenta alta  
97 reprodutibilidade e os métodos experimentais usando a supressão dos sinais de hidrogênios da  
98 água e do etanol, torna a técnica perfeitamente aplicável na análise de vinhos e demais bebidas  
99 alcóolicas (Aru et al., 2018; Duley et al., 2021; Gougeon et al., 2018; López-Rituerto et al.,  
100 2022; Magdas et al., 2019; Solovyev et al., 2021). Os padrões metabólicos encontrados em  
101 alguns estudos foram úteis tentar definir quimicamente as castas, a regionalidade, a safra e a  
102 autenticidade de vinhos (Amargianitaki & Spyros, 2017; Duley et al., 2021; Herbert-Pucheta et  
103 al., 2019; López-Rituerto et al., 2012; L. Pereira et al., 2018; Ríos-Reina et al., 2021). Contudo,  
104 estudos direcionados para determinação do perfil metabólito de vinhos por meio da técnica de  
105 RMN <sup>1</sup>H a fim de obter marcadores de tipicidade do VSF ainda são escassos. A busca feita na  
106 base de dados Scifinder usando os termos "wine AND NMR", resultou em mais de 700  
107 pesquisas, incluindo artigos e patentes com estudos inovadores desde os anos 70 em todo o  
108 mundo. Entretanto, ao restringir a busca ao "San Francisco Valley", apenas três estudos foram  
109 identificados (Alves Filho et al., 2019, 2022; da Silva Neto et al., 2009).

110 Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi determinar o perfil metabólito dos vinhos tintos  
111 varietais Syrah e Tempranillo da região tropical brasileira VSF engarrafados comercialmente,

112 utilizando espectroscopia RMN  $^1\text{H}$  e F-AAS. Os resultados ampliarão os bancos de dados  
 113 globais sobre a composição do vinho produzido em região tropical semiárida do Brasil,  
 114 mostrando a composição e descrevendo a tipicidade dos produtos.

115

## 116 2. Material e métodos

117

### 118 2.1. Padrões e reagentes

119 A água ultrapura foi obtida do sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford,  
 120 MA, EUA). O peróxido de hidrogênio e ácido nítrico (Labsynth®). Água deuterada  $\text{-D}_2\text{O}$   
 121 (99,9%), o 3-trimetilsililpropionato de sódio (TMSP-d4, 98%) e os padrões de Cu, K, Mg, Mn  
 122 e Zn (1000 mg.  $\text{L}^{-1}$  cada) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

123

### 124 2.2. Amostras

125 Foram analisados doze vinhos monovarietais de quatro regiões diferentes do VSF, das  
 126 variedades Syrah e Tempranillo, safras entre 2014-2021. As garrafas de vinhos foram  
 127 selecionadas aleatoriamente (**Tabela 1**).

128

129 **Tabela 6** - Descrição dos vinhos Syrah e Tempranillo do Vale Submédio do São Francisco  
 130 analisados neste trabalho.

Amostra	Safra	Vinícola	Varietal	Álcool <sup>1</sup> (% v/v)	pH <sup>2</sup>
<b>S14V4</b>	2014	Vinícola 4	Syrah	12	3.35
<b>S17V2</b>	2017	Vinícola 2	Syrah	12	3.11
<b>S18V2</b>	2018	Vinícola 2	Syrah	13	3.26
<b>S18V4</b>	2018	Vinícola 4	Syrah	12	3.02
<b>S19V1</b>	2019	Vinícola 1	Syrah	13	3.15
<b>S19V2</b>	2019	Vinícola 2	Syrah	13	3.28
<b>S19V3</b>	2019	Vinícola 3	Syrah	12	3.45
<b>T16V4</b>	2016	Vinícola 4	Tempranillo	12	3.59
<b>T17V3</b>	2017	Vinícola 3	Tempranillo	12	2.93
<b>T18V4</b>	2018	Vinícola 4	Tempranillo	12	3.46
<b>T19V1</b>	2019	Vinícola 1	Tempranillo	13	3.31
<b>T21V1</b>	2021	Vinícola 1	Tempranillo	12	3.22

131 <sup>1</sup>Informação do rótulo. <sup>2</sup>Medido em pHmetro digital de bancada.

132

133

134

### 2.3. Preparação das amostras para a determinação de minerais

As soluções padrão foram preparadas por diluição apropriada das soluções padrão de estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Sigma- Aldrich) para Cu, K, Mg, Mn e Zn e de 10.000 mg.L<sup>-1</sup>, A curva de calibração de cada mineral está apresentada na **Tabela 2**. Todas as amostras de vinhos passaram por uma digestão: 5 mL da amostra, 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 1 mL de HNO<sub>3</sub> em aquecimento até descoloração total. Em seguida, o volume foi levado para 50 mL com H<sub>2</sub>O. Em seguida, a solução de amostra diluída foi filtrada com um papel filtro (sem cinzas, círculos de 150 mm × 100, Whatman) (BOSCHETTI et al., 2013; DUTRA et al., 2018b - adaptado).

**Tabela 7** - Resultados dos parâmetros obtidos de determinação dos minerais K Mg, Mn Cu e Zn nos vinhos Syrah e Tempranillo da AAS.

Minerais	Faixa de calibração (mg/L)	Curva de calibração (mg/L)	Coefficiente de correlação(R <sup>2</sup> )	RSD	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
K	0.4-1.6	A = 0.21730 x C(mg/L) + 0.019150	0.9992	0.0037	0.0024	0.0081
Mg	0.2-0.8	A = 0.94036 x C(mg/L) + 0.15190	1.000	0.0015	0.0044	0.0147
Mn	0.5-3.0	A = 0.12323 x C(mg/L) - 0.0086762	0.9999	0.0074	0.0028	0.0092
Cu	0.5-2.0	A = 0.071957 x C(mg/L) - 0.025350	0.9982	0.0057	0.0012	0.0041
Zn	0.1-0.4	A = 0.26236 x C(mg/L) - 0.0084500	0.9983	0.0039	0.0033	0.0110

RSD = Desvio Padrão Relativo. LOD = Limite de Detecção. LOQ = Limite de Quantificação.  
K = Potássio. Mg = Magnésio. Mn = Manganês. Cu – Cobre. Zn = Zinco

### 2.4. Instrumentação e condições de operação para determinação de K, Mn, Mg, Cu e Zn.

A determinação dos minerais foi feita utilizando o espectrômetro de absorção atômica AA6300 equipado com atomizador de chama (F-AAS - Shimadzu) e injetor automático de amostras ASC-6100 (Shimadzu). Os dados foram processados utilizando o software AAWin. A detecção dos minerais estudados foi feita em chama de ar-acetileno, com acetileno de alta pureza (99,0% v/v) da (White Martins, Brasil) como combustível. Os comprimentos de onda das lâmpadas foram: Cu (324.8 nm), K (766.5 nm), Mg (285.2 nm), Mn (279.5 nm) e Zn (213.9 nm).

### 2.5. Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ)

160 LOD e LOQ foram obtidos seguindo o método de (Hubaux and Vos, 1970), no qual três  
161 padrões dos compostos testados foram preparados, com concentrações conhecidas. Uma curva  
162 analítica foi construída traçando os valores obtidos da análise dos padrões versus os valores  
163 atuais, obtendo a inclinação da curva, a interceptação e o coeficiente de correlação. O desvio  
164 padrão residual (RSD) foi calculado comparando os valores obtidos na análise dos valores  
165 atuais. LOD e LOQ foram estabelecidos em 3 e 10 vezes o RSD, respectivamente, adicionados  
166 com a interceptação da curva (coeficiente angular).

167

### 168 *2.6. Análise por RMN <sup>1</sup>H*

169 Os experimentos foram realizados em um espectrômetro Bruker 400-MHz. Os espectros de  
170 RMN <sup>1</sup>H foram adquiridos usando a sequência de pulsos NOESY para supressão de água ( $\delta$   
171 4,75) sob automação para rotinas Bruker padrão: travamento, LOCK, ATMA e GETPROSOL  
172 e controle de temperatura de 5 min. Os dados foram adquiridos em quintuplicado usando as  
173 seguintes condições quantitativas: pulsos calibrados a 90°, 4 varreduras, com uma janela  
174 espectral de 20,0 ppm, tempo de aquisição de 4.08 s, atraso de relaxamento de 2 s. O valor pré-  
175 fixado para o ganho do receptor foi obtido anteriormente por comparação entre os espectros  
176 usando a mesma relação sinal-ruído, que foi usada para todas as aquisições. A temperatura foi  
177 controlada para 298 K e o TMS-*d*<sub>4</sub> foi usado como padrão interno ( $\delta$  0.0). Os espectros foram  
178 processados através da multiplicação exponencial dos FIDs por um fator de 0,3 Hz e  
179 transformação de Fourier de 64 k pontos. A aquisição dos espectros foi realizada pelo software  
180 TopSpin 3.5 e o processamento dos dados com o software MestreNova 14.2. Os dados foram  
181 comparados com (López-Rituerto et al., 2012).

182

### 183 *2.7. Análise estatística*

184 Os resultados obtidos da análise das amostras foram submetidos à análise de variância  
185 (ANOVA) e comparados pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro, com o auxílio do  
186 programa R-Studio.

187

### 188 3. Resultados e Discussão

189

#### 190 3.1. Determinação de K, Mn, Mg, Cu e Zn nos vinhos

191 Os resultados obtidos nas análises K, Mn, Mg, Cu e Zn são mostrados na **Tabela 3**. A ordem  
192 de abundância dos elementos principais foi a mesma para ambos os tipos de vinho, como a  
193 seguir:  $K > Mg > Mn$ . Dos minerais menores, o cobre apresentou maiores valores em todas as  
194 amostras.

195 Dentro os elementos maiores, o mais abundante foi o K que variou entre  $18.40 \text{ mg L}^{-1}$  para  
196 Tempranillo safra 2021 e  $29.95 \text{ mg L}^{-1}$  para Syrah safra 2018, como diferença significativa ( $p$   
197  $< 0.05$ ). Muito provavelmente a variedade da uva foi um fator que influenciou o teor de K nos  
198 vinhos. Resultados semelhantes foram observados em estudos anteriores utilizando a mesma  
199 técnica analítica (Geană et al., 2017) e a técnica de ICP-MS (Hopfer et al., 2015).

200 Valores médios de Mg neste estudo variaram de  $2.67 \text{ mg L}^{-1}$  (Syrah safra 2017) a  $3.97 \text{ mg}$   
201  $\text{L}^{-1}$  (Tempranillo safra 2019), no entanto, não houve diferença significativa entre as amostras  
202 ( $p < 0.05$ ). Geana et al. (2014) encontrou alguns resultados semelhante aos valores mais baixos  
203 da Romênia (clima temperado), variando de  $2.87 \text{ mg L}^{-1}$  a  $76.48 \text{ mg L}^{-1}$ . Sugere que a diferença  
204 dos teores de Mg em vinhos pode estar relacionada as condições climáticas e do solo da região  
205 vinícola. A presença de magnésio em vinhos está intimamente ligada as uvas utilizadas da sua  
206 produção, e especificamente a vinificação que desempenha um papel crucial na estabilidade das  
207 leveduras, e na coloração e sabor do vinho (Álvarez et al., 2007). Em vinhos da Califórnia,  
208 (Agazzi et al., 2018) observou que o conteúdo de K e Mg pode estar associado ao tempo de  
209 envelhecimento do vinho, verificando no seu estudo que houve uma diminuição de K e aumento  
210 de Mg com o tempo. Os vinhos analisados no presente estudo são todos vinhos jovens, e a  
211 literatura não fornece dados sobre esse mineral em vinhos da região do VSF.

212 Os valores de Mn nos vinhos Syrah variaram de  $0.16$  a  $0.22 \text{ mg L}^{-1}$  sem diferença  
213 significativa ( $p < 0.05$ ) e para os vinhos Tempranillo a variação foi de  $0.12$  a  $0.31 \text{ mg L}^{-1}$ . Estes  
214 valores são bem inferiores aos encontrados no trabalho de Dutra et al., 2018, que menciona  
215 valores de  $0.57$  a  $1.01 \text{ mg L}^{-1}$  do mineral para vinhos Tempranillo da safra 2016 também da  
216 região VSF, de vinícola diferente, usando a mesma técnica analítica. A presença da Mn nos  
217 vinhos pode ser devido ao uso de fertilizantes e pesticidas nas práticas agrícolas (Catarino et  
218 al., 2018). De acordo com Boschetti et al. (2013) o teor de Mn pode vir a ser um dos melhores  
219 indicadores para a origem dos vinhos brasileiros.

220 **Tabela 8** - Concentração de minerais (mg/L), após três réplicas, em vinhos Syrah e Tempranillo do Vale do Submédio São Francisco.

Minerais	S14V4	S17V2	S18V2	S18V4	S19V1	S19V2	S19V3	T16V4	T17V3	T18V4	T19V1	T21V1
<b>K</b>	28.5 ± 0.80 <sup>ab</sup>	19.80 ± 0.40 <sup>d</sup>	29.95 ± 0.65 <sup>a</sup>	26.2 ± 0.50 <sup>bc</sup>	27.25 ± 0.75 <sup>abc</sup>	27.45 ± 0.35 <sup>ab</sup>	25.85 ± 0.15 <sup>bc</sup>	28.30 ± 0.00 <sup>ab</sup>	25.95 ± 0.75 <sup>bc</sup>	24.50 ± 0.50 <sup>c</sup>	26.30 ± 0.40 <sup>bc</sup>	18.40 ± 0.30 <sup>d</sup>
<b>Mn</b>	0.21 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.22 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.19 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.16 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.21 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.23 ± 0.01 <sup>ab</sup>	0.20 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.12 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.23 ± 0.00 <sup>ab</sup>	0.18 ± 0.04 <sup>b</sup>	0.31 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.24 ± 0.00 <sup>ab</sup>
<b>Mg</b>	3.50 ± 0.71 <sup>a</sup>	2.67 ± 0.54 <sup>a</sup>	2.60 ± 0.57 <sup>a</sup>	2.27 ± 0.54 <sup>a</sup>	2.77 ± 0.61 <sup>a</sup>	2.70 ± 0.64 <sup>a</sup>	3.07 ± 0.75 <sup>a</sup>	3.07 ± 0.48 <sup>a</sup>	3.60 ± 0.10 <sup>a</sup>	3.23 ± 0.52 <sup>a</sup>	3.93 ± 0.66 <sup>a</sup>	3.23 ± 0.52 <sup>a</sup>
<b>Cu</b>	0.69 ± 0.28 <sup>a</sup>	0.79 ± 0.38 <sup>a</sup>	0.35 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.40 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.31 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.32 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.32 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.39 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.38 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.38 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.38 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.38 ± 0.00 <sup>a</sup>
<b>Zn</b>	0.11 ± 0.00 <sup>ef</sup>	0.19 ± 0.01 <sup>bc</sup>	0.17 ± 0.00 <sup>cd</sup>	0.09 ± 0.00 <sup>gh</sup>	0.06 ± 0.00 <sup>i</sup>	0.13 ± 0.01 <sup>e</sup>	0.22 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.10 ± 0.00 <sup>fg</sup>	0.20 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.08 ± 0.00 <sup>h</sup>	0.16 ± 0.01 <sup>d</sup>	0.12 ± 0.00 <sup>e</sup>

221 Valor médio ± desvio padrão (n = 3).

222 Diferentes letras minúsculas sobrescritas na mesma linha denotam uma diferença significativa (p &lt; 0.05) pelo teste de Tukey.

223

224 Os teores médios de cobre variaram de 0.06 a 0.22 mg L<sup>-1</sup> nas variedades Syrah, com maior  
225 valor encontrado na safra 2019. Nos vinhos Tempranillo variaram de 0.08 a 0.20 mg L<sup>-1</sup>, porém  
226 não houve diferença significativa entre as amostras ( $p < 0.05$ ). Os dados encontrados no  
227 presente estudo divergem do valor de cobre descrito na literatura referente ao vinho  
228 Tempranillo do VSF safra 2017 (Dutra et al., 2018), numa sugestão de que os teores deste  
229 mineral em vinhos podem estar relacionados com condições de manejo no processo de  
230 vinificação e não com as características da região. Estudos realizados com vinhos tintos da  
231 região do Porto, Portugal, mencionam valores que variam de 0.01 mg L<sup>-1</sup> a 0.33 mg L<sup>-1</sup> (Coelho  
232 et al., 2023), já em vinhos tintos mexicanos de diferentes cultivares como Syrah, Malbec,  
233 Merlot e Tempranillo, foram encontrados teores que variam de 0.10 mg L<sup>-1</sup> a 0.42 mg L<sup>-1</sup>  
234 (Espinoza Cruz et al., 2020). Embora o Cu seja um dos constituintes minoritários, é  
235 frequentemente encontrado em pequenas quantidades em vinhos e pode chegar por meio de  
236 agrotóxicos e acessórios de latão. Um teor de Cu elevado pode contribuir para uma maior taxa  
237 de deterioração oxidativa, resultando no escurecimento do vinho (Durguti et al., 2020). O valor  
238 máximo de Cu em vinhos não deve ultrapassar a 0.50 mg L<sup>-1</sup> e neste trabalho nenhuma amostra  
239 apresentou valor acima do limite máximo recomendado (OIV, 2015).

240 O zinco é um dos poucos minerais que a União Europeia estabelece o limite de concentração  
241 máximo de 3 mg.L<sup>-1</sup> (OIV, 2020), em razão deste mineral influenciar na estabilidade do vinho,  
242 cor, clarificação e sabor ácido (Mollo et al., 2017). Os teores de Zn encontrados no presente  
243 estudo variaram de 0.06 a 0.22 mg.L<sup>-1</sup> na variedade Syrah, que apresentaram diferença  
244 significativa ( $p < 0.05$ ), sendo ambas da safra 2019 contudo de vinícolas distintas. Nos vinhos  
245 Tempranillo a variação foi de 0.08 a 0.20 mg L<sup>-1</sup>, como diferença significativa ( $p < 0.05$ ),  
246 também são amostras de vinhos de diferentes safras e vinícolas distintas. Comparando as safras  
247 das duas variedades, não há similaridade entre os valores do mineral, sugerindo que as  
248 atividades de vitivinicultura estão mais relacionadas com a presença do zinco em vinhos.  
249 Estudos analisando vinhos tintos europeus mencionam variação nos teores de Zn, entre 0.00 a  
250 0.29 mg L<sup>-1</sup> para vinhos da Macedônia (Durguti et al., 2020), de 0.21 a 0.67 mg L<sup>-1</sup> em vinhos  
251 da região sudeste da Sérvia (Kostic et al., 2010), e 0.02 mg L<sup>-1</sup> a 0.13 mg L<sup>-1</sup> em vinhos  
252 argentinos. Estes dados embora não tenham relação com os obtidos no presente trabalho, são  
253 destacados para ressaltar que este mineral não faz parte da composição de minerais desejada  
254 nos vinhos.

255 Cabe destaque que as concentrações de todos os elementos encontradas nas amostras  
256 analisadas não representam um risco à estabilidade do vinho, nem representam um risco à saúde  
257 humana. Todos os elementos analisados são essenciais para os seres humanos e têm

258 recomendações nutricionais estabelecidas de acordo com a recomendação da National Institutes  
259 of Health Office of Dietary Supplements.

260

### 261 3.2. Variabilidade dos metabólitos por RMN <sup>1</sup>H

262 A **Tabela 4** apresenta os sinais dos espectros de RMN <sup>1</sup>H obtidos a partir da **Figura 1**  
263 (vinhos Tempranillo) e **Figura 2** (vinhos Syrah). A atribuição dos deslocamentos químicos, em  
264 conformidade com a literatura Silva Neto et al. (2009), permitiu identificar os principais  
265 constituintes químicos resultando em 22 metabólitos. Os espectros de RMN <sup>1</sup>H de todas as  
266 amostras foram divididos em três partes: Região A (ácidos orgânicos e álcoois), Região B  
267 (carboidratos) e Região C (compostos aromáticos), para tornar a identificação dos constituintes  
268 químicos a mais inequívoca possível, considerando que o vinho é uma amostra complexa e, que  
269 algumas informações sobre a identidade dos constituintes minoritários podem ficar  
270 comprometida devido a sobreposição dos sinais de <sup>1</sup>H. Variáveis como pH, conteúdo mineral e  
271 de ácidos orgânicos, podem afetar o espectro das amostras, resultando em dados mal  
272 processados em análises estatísticas multivariadas (Hong, 2012).

273

274 **Tabela 9** - Deslocamentos químicos de compostos presentes nos vinhos Syrah e Tempranillo  
275 do Vale Submédio do São Francisco usando RMN <sup>1</sup>H.

276

Signal number	Compostos	Deslocamento dos sinais ( $\delta$ )	Dados da literature*
1	histidine	8,67 (s) and 7,40 (s)	8,66(s) and 7,39 (s)
2	formic acid	8,37 (s)	8,36 (s)
3	resveratrol	7,36 (d); 7,30 (d); 7,17 (d) and 6,85 (d)	7,39(d); 7,01 (d);6,86-6,82 (m); 6,53 (d); 6,24 (d)
4	2-phenylethanol	-	7,37 (t); 7,29 (dd); 2,85 (t)
5	tyrosine	7,18 (d) and 6,87 (d)	7,18 (d); 6,87 (d)
6	gallic acid	7,16 (s)	7,15 (d)
7	fumaric acid	6,58 (s)	6,52 (s)
8	$\alpha$ -glucose	5,21 (d)	5,23 (d)
9	tartaric acid	4,81 (s)	4,60 (s)
10	$\beta$ -glucose	4,65 (d)	4,64 (d)
11	$\alpha,\beta$ -fructose	- 4,13 (d)	4,10 (d)
12	ethanol	-	3,68 (d); 1,17 (t)
13	glycerol	3,79 (m); 3,66 (dd) and 3,56 (dd)	3,57 – 3,49 (m)
14	methanol	3,35 (s)	3,55 (s)
15	choline	3,18 (s)	3,19 (s)

16	GABA	-	3,13 – 3,09 (m); 2,49 (t)
17	citric acid	-	2,96 (d)
18	malic acid	2,82 (dd)	2,84 (dd)
19	succinic acid	2,65 (s)	2,65 (s)
20	glutamine	(2,45 – 2,46) (m) and (2,06 – 2,49) (m)	2,48-2,42 (m); 2,15-2,11 (m)
21	glutamic acid	-	2,16- 2, 39 (m); 2,14 – 2,11 (m)
22	proline	2,36 (m)	2,38 – 2,31 (m)
23	valine	-	2,31 - 2, 25 (m); 1,05 (d); 0,99 (d)
24	acetic acid	2,09 (s)	2, 08 (s)
25	arginine	-	1,60 – 1,69 (m)
26	alanine	1,48 (d)	1,48 (d)
27	lactic acid	1,39 (d)	1,40 (d)
28	threonine	-	1,33 (d)
29	2,3-butanediol	1,14 (d)	1,13 (d)
30	leucine	0,95 (d)	0,95 (d)
31	isobutanol	0,88 (d)	0,88 (d)
32	isobutanol	0,88 (d)	0,88 (d)

277

278 \*Identificados na literatura: (López-Rituerto et al., 2012).

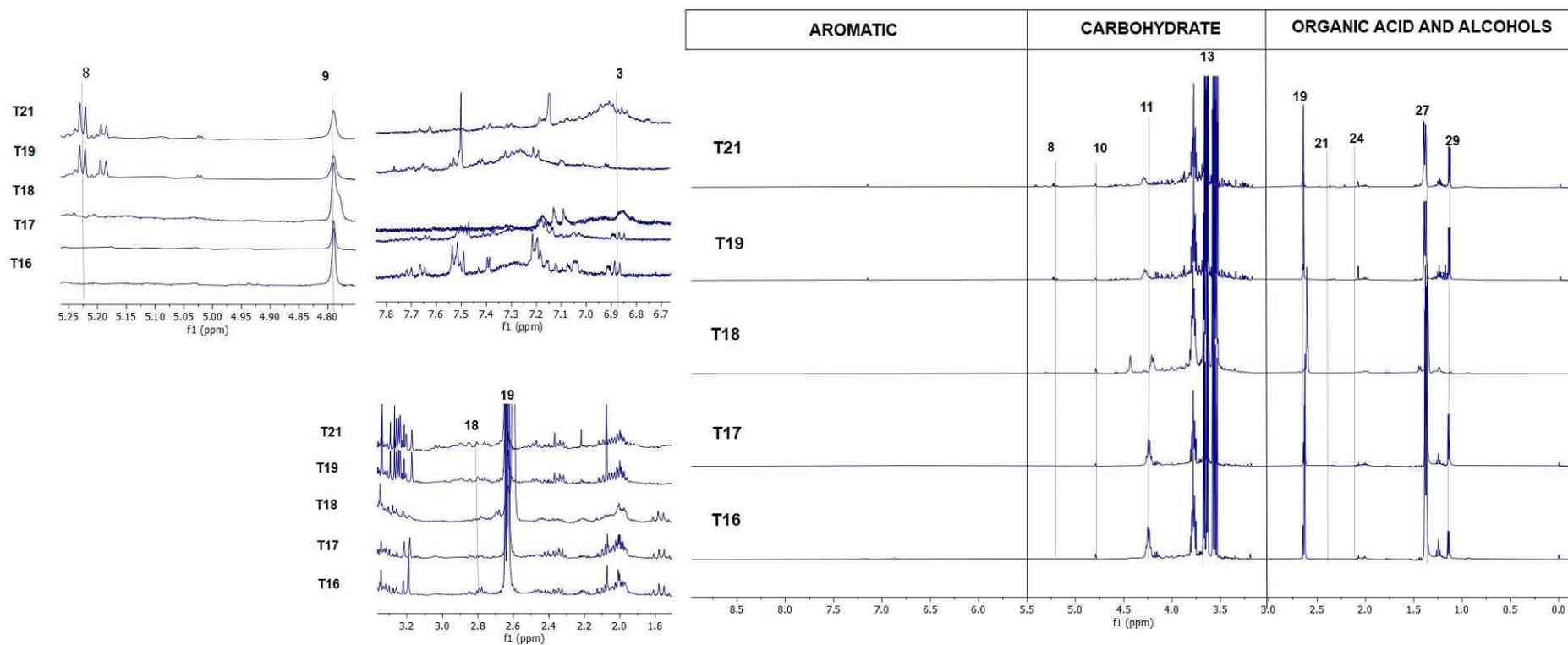
279

280 Os ácidos orgânicos são constituintes químicos destacados em vinhos e estão relacionados  
281 com as propriedades sensoriais e de estabilidade dos vinhos. São oriundos das uvas e dos  
282 processos de fermentação (López-Rituerto et al., 2022). Análise nas amostras de vinhos  
283 Tempranillo mostrou uma similaridade na composição de ácidos orgânicos, com destaque para  
284 a presença do ácido tartárico, sinal 9, singlete em 4,81 ppm, o ácido succínico sinais 19, singlete  
285 em 2,65 ppm e ácido láctico sinal 27, dubleto em 1,39 ppm. O ácido láctico é obtido a partir do  
286 ácido málico na fermentação maloláctica, foi encontrado em uma concentração elevada nos  
287 vinhos Tempranillo, principalmente nas safras 2016 e 2017. Nas safras 2018, 2019 e 2021,  
288 mostrou uma concentração próxima a do ácido succínico. O ácido láctico atua nas propriedades  
289 sensoriais do vinho, confere sabor adocicado e diminui a acidez. O ácido succínico é formado  
290 da degradação dos ácidos málico e glutâmico e ao contrário do ácido láctico, produz um sabor  
291 amargo no vinho. De acordo com o estudo feito por Alves Filho et al. (2022) os ácidos láctico  
292 e succínico são mais abundante em vinhos produzidos com uvas não maduras. Nos vinhos das  
293 safras 2018, 2019 e 2021 houve uma diminuição de ácido láctico e aumento na concentração  
294 molar de ácidos succínico, considerando que estes dois ácidos podem ser originados da ácido  
295 málico nas fermentações maloláticas, eles podem ser considerados concorrentes no mesmo  
296 processo (Alves Filho et al., 2019). O ácido tartárico, majoritário em uvas e vinho (G. E. Pereira  
297 et al., 2007) foi identificado em todas as amostras Syrah e Tempranillo, em sinais expressivos  
298 conforme apresentadas nas expansões das Figuras 1 e 2.

299 **Figura 10** - Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de vinhos Tempranillo e a atribuição dos sinais listados na Tabela 4.

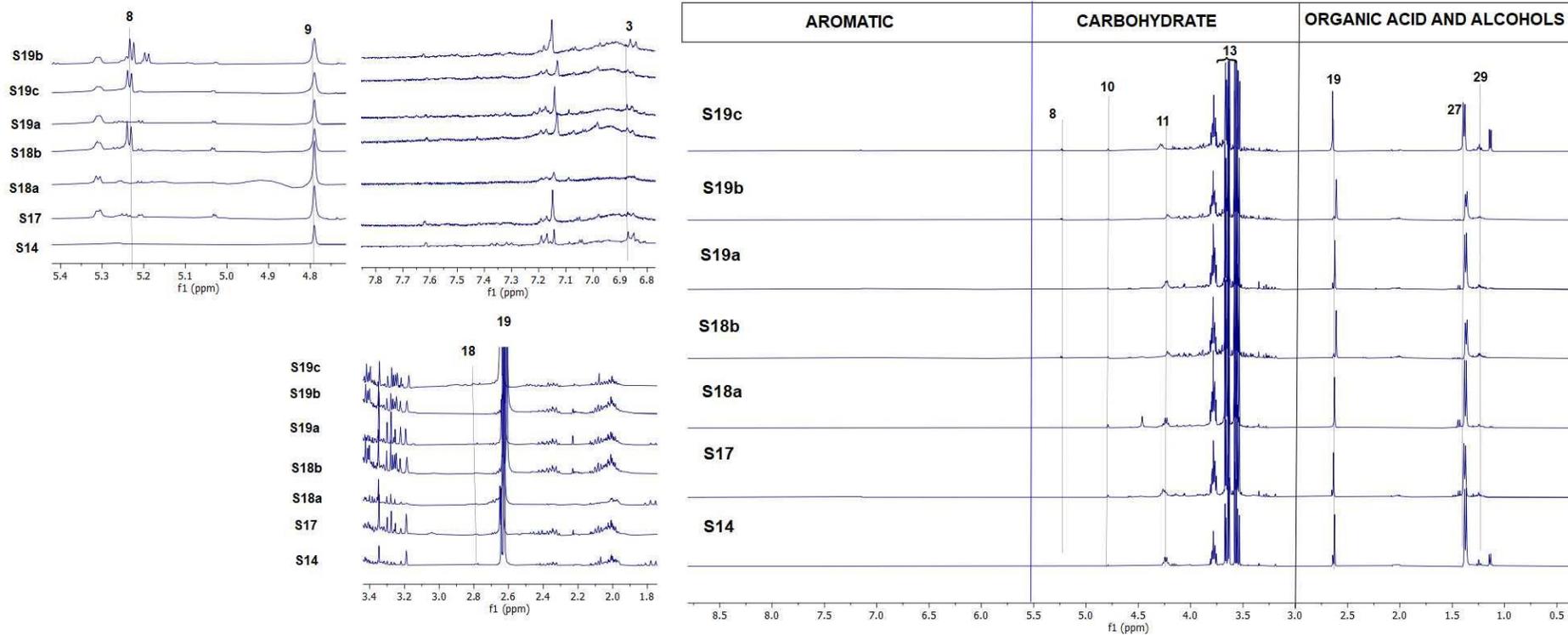
300

301



302 **Figura 11** - Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de vinhos Syrah e a atribuição dos sinais listados na Tabela 4.

303



304

305 Em relação aos álcoois, o glicerol foi o constituinte majoritários em todos os vinhos de  
306 Tempranillo analisados, resultado já esperados em vinhos tintos tropicais (Alves Filho et al.,  
307 2022). Em relação ao 2,3-butanediol, sinal dubleto em 1,14 ppm, foi identificado em todas as  
308 safras dos vinhos Tempranillo, sendo que na safra 2018, apenas traços da substância foram  
309 observados. Nos vinhos Syrah apresentou apenas traços desse álcool em algumas amostras. O  
310 2,3-butanediol é um subproduto da fermentação alcoólica, sua presença no vinho contribui para  
311 as propriedades sensoriais. No estudo de (Alves Filho et al., 2019), usando análise PLS-DA foi  
312 encontrado um teor mais alto de 2,3-butanediol nos vinhos produzidos com uvas maduras.

313 Análise similar feita nos vinhos de Syrah, mostrou composição semelhante aos vinhos  
314 Tempranillo, com a presença dos ácidos succínico e láctico em todas as safras, como ácidos  
315 orgânicos principais. A comparação entre as concentrações molares dos ácidos láctico e  
316 succínico indicou que nas safras 2014 e 2017 o ácido láctico foi mais concentrado do que o  
317 ácido succínico, semelhante ao que foi verificado nas safras avaliadas do vinho Tempranillo,  
318 com maior concentração de ácido succínico na safra 2018 e, possivelmente aumento da acidez  
319 dos vinhos. O ácido málico também não foi identificado nestes vinhos. O ácido acético  
320 apresentou sinal mais expressivo nos vinhos Tempranillo quando comparado aos vinhos Syrah.

321 Em relação aos álcoois, o glicerol foi o constituinte químico principal e o 2,3-butanediol foi  
322 observado apenas na safra 2014, onde foi bastante expressiva a concentração e, em um dos  
323 vinhos da safra 2019, porém em menor concentração. Possivelmente a safra Syrah 2014 é um  
324 vinho de sabor adocicado, bem aromático e de menor acidez comparado aos demais. Com  
325 relação aos carboidratos, o  $\beta$ -glucose apresentou sinais mais expressivos nas amostras de vinhos  
326 Syrah. O  $\alpha$ -glucose apresentou sinais mais expressivos nas amostras de safras 2019 e 2018 dos  
327 vinhos Syrah e nos vinhos Tempranillo nas safras 2019 e 2021. Sugere-se as uvas utilizadas  
328 para elaboração dos vinhos de safras anteriores apresentavam menor dulçor.

329 Devido à sensibilidade limitada das medidas de RMN  $^1\text{H}$  atuais, os aminoácidos e polifenóis  
330 não foram considerados fatores discriminantes nesta análise, como já ocorreu em outros  
331 trabalhos com objetivo de melhorar caracterização de vinhos por meio desta técnica (Alves  
332 Filho et al., 2022; da Silva Neto et al., 2009; Herbert-Pucheta et al., 2019).

333 Os constituintes fenólicos, considerados individualmente, são minoritários em vinhos  
334 comparados ao glicerol e aos ácidos orgânicos, porém considerando o total de compostos

335 fenólicos é expressivo. O constituinte fenólico mais desejado em vinhos é resveratrol, devido  
336 as inúmeras propriedades biológicas do composto. Neste trabalho o resveratrol foi identificado  
337 em todas as amostras de vinho, pela atribuição dos quatro sinais dubletos em 7,36; 7,30; 7,17;  
338 e 6,85 ppm com maior intensidade nos vinhos Syrah. Em concentração mais expressiva, foi  
339 identificado também em todos os vinhos, o ácido gálico, atribuído ao sinal singlete em 7,16  
340 ppm. No VSF, as uvas colhidas em julho apresentam um teor baixo de compostos fenólicos,  
341 flavonóides e antocianinas totais, do que as uvas colhidas em dezembro (J. B. de Oliveira et al.,  
342 2019). No presente estudo, não foram separadas as safras por estação, portanto, não é possível  
343 traçar em paralelo entre os dados e as condições climáticas do primeiro e segundo semestre do  
344 ano.

345 Os aminoácidos leucina, alanina, prolina, glutamina, colina, tirosina e histidina, foram  
346 identificados nos vinhos, Tabela 4. Foram visualizados apenas após expansão e zoom dos sinais  
347 de RMN <sup>1</sup>H, em concentrações muito pequenas. Os níveis de aminoácidos presentes no mosto  
348 de uva são influenciados principalmente pela variedade de uva e pelo estágio de maturação; a  
349 prolina e a arginina são sempre os aminoácidos mais abundantes. Nos vinhos são determinados  
350 principalmente pelos microrganismos presentes durante o processo de vinificação.  
351 Normalmente, esses níveis aumentam no final do processo de vinificação devido à autólise dos  
352 microrganismos (López-Rituerto et al., 2010, 2013).

353

354

#### 355 **4. Conclusão**

356

357 No presente estudo, a ordem de abundância dos elementos principais foi a mesma para  
358 ambos os tipos de vinho: K > Mg > Mn. Todos os minerais analisados foram encontrados em  
359 quantidades que não interferem na estabilidade dos vinhos nem oferecem riscos à saúde  
360 humana. Nos vinhos Tempranillo e Syrah, os principais constituintes identificados foram o  
361 glicerol e os ácidos orgânicos láctico e succínico. O álcool 2,3-butanodiol, constituinte  
362 relacionado com as propriedades sensoriais do vinho, foi identificado em todas as safras do  
363 Tempranillo e apenas na safra 2014 do vinho Syrah. O ácido gálico foi o principal constituinte  
364 fenólico identificado nos vinhos e o resveratrol foi observado em quantidades muito pequenas.

365 Os principais aminoácidos encontrados foram a histidina, tirosina, prolina, alanina e leucina,  
 366 semelhante aos compostos fenólicos, em pequenas quantidades. As técnicas AAS e RMN <sup>1</sup>H  
 367 se mostraram eficientes no estudo e os vinhos do VSF apresentaram composição química  
 368 esperada para vinhos tintos de regiões tropicais.

369

370

371

### 372 **Agradecimentos**

373

374 Os autores agradecem a Capes pela bolsa de doutorado concedida, e ao Laboratório  
 375 Multiusuário de Caracterização e Análises da Universidade Federal da Paraíba pela  
 376 contribuição nas análises de RMN <sup>1</sup>H.

377

### 378 **Declaração de conflito de interesses**

379 Os autores não declararam conflito de interesses.

380

### 381 **REFERÊNCIAS**

382 Agazzi, F. M., Nelson, J., Tanabe, C. K., Doyle, C., Boulton, R. B., & Buscema, F. (2018).  
 383 Aging of Malbec wines from Mendoza and California: Evolution of phenolic and elemental  
 384 composition. *Food Chemistry*, *269*, 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.06.142>

385 Álvarez, M., Moreno, I. M., Jos, Á., Cameán, A. M., & Gustavo González, A. (2007).  
 386 Differentiation of ‘two Andalusian DO ‘fino’ wines according to their metal content from  
 387 ICP-OES by using supervised pattern recognition methods. *Microchemical Journal*, *87*(1),  
 388 72–76. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2007.05.007>

389 Alves Filho, E. G., Silva, L. M. A., Lima, T. O., Ribeiro, P. R. V., Vidal, C. S., Carvalho, E.  
 390 S. S., Druzian, J. I., Marques, A. T. B., & Canuto, K. M. (2022). <sup>1</sup>H NMR and UPLC-HRMS-  
 391 based metabolomic approach for evaluation of the grape maturity and maceration time of  
 392 Touriga Nacional wines and their correlation with the chemical stability. *Food Chemistry*,  
 393 *382*, 132359. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132359>

394 Alves Filho, E. G., Silva, L. M. A., Ribeiro, P. R. V., de Brito, E. S., Zocolo, G. J., Souza-  
 395 Leão, P. C., Marques, A. T. B., Quintela, A. L., Larsen, F. H., & Canuto, K. M. (2019). <sup>1</sup>H  
 396 NMR and LC-MS-based metabolomic approach for evaluation of the seasonality and  
 397 viticultural practices in wines from São Francisco River Valley, a Brazilian semi-arid region.  
 398 *Food Chemistry*, *289*, 558–567. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.103>

- 399 Amargianitaki, M., & Spyros, A. (2017). NMR-based metabolomics in wine quality control  
400 and authentication. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 4(1), 9.  
401 <https://doi.org/10.1186/s40538-017-0092-x>
- 402 Aru, V., Sørensen, K., Khakimov, B., Toldam-Andersen, T., & Balling Engelsen, S. (2018).  
403 Cool-Climate Red Wines—Chemical Composition and Comparison of Two Protocols for 1H–  
404 NMR Analysis. *Molecules*, 23(1), 160. <https://doi.org/10.3390/molecules23010160>
- 405 Boschetti, W., Rampazzo, R. T., Dessuy, M. B., Vale, M. G. R., de Oliveira Rios, A., Hertz,  
406 P., Manfroi, V., Celso, P. G., & Ferrão, M. F. (2013). Detection of the origin of Brazilian  
407 wines based on the determination of only four elements using high-resolution continuum  
408 source flame AAS. *Talanta*, 111, 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.060>
- 409 Botelho, M., Ribeiro, H., Cruz, A., Martins, M., Khairnar, K. S., Pardal, R., Catarino, S., de  
410 Castro, R., & Ricardo-da-Silva, J. (2021). Mechanical pruning and soil organic amendments  
411 in vineyards of ‘Syrah’: Effects on wine mineral composition. *Ciência e Técnica Vitivinícola*,  
412 36(2), 151–162. <https://doi.org/10.1051/ctv/ctv20213602151>
- 413 Catarino, S., Madeira, M., Monteiro, F., Caldeira, I., Bruno de Sousa, R., & Curvelo-Garcia,  
414 A. (2018). Mineral Composition through Soil-Wine System of Portuguese Vineyards and Its  
415 Potential for Wine Traceability. *Beverages*, 4(4), 85.  
416 <https://doi.org/10.3390/beverages4040085>
- 417 Coelho, I., Matos, A. S., Epova, E. N., Barre, J., Cellier, R., Ogrinc, N., Castanheira, I.,  
418 Bordado, J., & Donard, O. F. X. (2023). Multi-element and multi-isotopic profiles of Port and  
419 Douro wines as tracers for authenticity. *Journal of Food Composition and Analysis*, 115,  
420 104988. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104988>
- 421 da Silva Neto, H. G., da Silva, J. B. P., Pereira, G. E., & Hallwass, F. (2009). Determination  
422 of metabolite profiles in tropical wines by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and chemometrics:  
423 Determination of metabolite profiles in tropical wines. *Magnetic Resonance in Chemistry*,  
424 47(S1), S127–S129. <https://doi.org/10.1002/mrc.2520>
- 425 Dani, C., Oliboni, L. S., Prá, D., Bonatto, D., Santos, C. E. I., Yoneama, M. L., Dias, J. F.,  
426 Salvador, M., & Henriques, J. A. P. (2012). Mineral content is related to antioxidant and  
427 antimutagenic properties of grape juice. *Genetics and Molecular Research*, 11(3), 3154–3163.  
428 <https://doi.org/10.4238/2012.September.3.4>
- 429 de Oliveira, J. B., Egipto, R., Laureano, O., de Castro, R., Pereira, G. E., & Ricardo-da-Silva,  
430 J. M. (2019). Chemical characteristics of grapes cv. Syrah (*Vitis vinifera* L.) grown in the  
431 tropical semiarid region of Brazil (Pernambuco state): Influence of rootstock and harvest  
432 season. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99(11), 5050–5063.  
433 <https://doi.org/10.1002/jsfa.9748>
- 434 Duley, G., Dujourdy, L., Klein, S., Werwein, A., Spartz, C., Gougeon, R. D., & Taylor, D. K.  
435 (2021). Regionality in Australian Pinot noir wines: A study on the use of NMR and ICP-MS

- 436 on commercial wines. *Food Chemistry*, 340, 127906.  
437 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127906>
- 438 Dumitriu (Gabur), G.-D., Teodosiu, C., Morosanu, I., Jitar, O., & Cotea, V. V. (2019).  
439 Quantification of toxic metals during different winemaking stages. *BIO Web of Conferences*,  
440 15, 02024. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20191502024>
- 441 Durguti, V. Y., Aliu, S., Laha, F., & Feka, F. (2020). Determination of Iron, Copper and Zinc  
442 in the Wine by FAAS. *Emerging Science Journal*, 4(5), 411–417.  
443 <https://doi.org/10.28991/esj-2020-01240>
- 444 Dutra, M. da C. P., Rodrigues, L. L., de Oliveira, D., Pereira, G. E., & Lima, M. dos S.  
445 (2018). Integrated analyses of phenolic compounds and minerals of Brazilian organic and  
446 conventional grape juices and wines: Validation of a method for determination of Cu, Fe and  
447 Mn. *Food Chemistry*, 269, 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.014>
- 448 Espinoza Cruz, T. L., Guerrero Esperanza, M., Wrobel, K., Yanez Barrientos, E., Acevedo  
449 Aguilar, F. J., & Wrobel, K. (2020). Determination of major and minor elements in Mexican  
450 red wines by microwave-induced plasma optical emission spectrometry, evaluating different  
451 calibration methods and exploring potential of the obtained data in the assessment of wine  
452 provenance. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 164, 105754.  
453 <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105754>
- 454 Garrido, I., Uriarte, D., Hernández, M., Llerena, J., Valdés, M., & Espinosa, F. (2016). The  
455 Evolution of Total Phenolic Compounds and Antioxidant Activities during Ripening of  
456 Grapes (*Vitis vinifera* L., cv. Tempranillo) Grown in Semiarid Region: Effects of Cluster  
457 Thinning and Water Deficit. *International Journal of Molecular Sciences*, 17(11), 1923.  
458 <https://doi.org/10.3390/ijms17111923>
- 459 Geana, E. I., Marinescu, A., Iordache, A. M., Sandru, C., Ionete, R. E., & Bala, C. (2014).  
460 Differentiation of Romanian Wines on Geographical Origin and Wine Variety by Elemental  
461 Composition and Phenolic Components. *Food Analytical Methods*, 7(10), 2064–2074.  
462 <https://doi.org/10.1007/s12161-014-9846-2>
- 463 Geană, E.-I., Sandru, C., Stanciu, V., & Ionete, R. E. (2017). Elemental Profile and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$   
464 Isotope Ratio as Fingerprints for Geographical Traceability of Wines: An Approach on  
465 Romanian Wines. *Food Analytical Methods*, 10(1), 63–73. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0550-2>
- 467 Gougeon, L., Da Costa, G., Le Mao, I., Ma, W., Teissedre, P.-L., Guyon, F., & Richard, T.  
468 (2018). Wine Analysis and Authenticity Using RMN  $^1\text{H}$  Metabolomics Data: Application to  
469 Chinese Wines. *Food Analytical Methods*, 11(12), 3425–3434.  
470 <https://doi.org/10.1007/s12161-018-1310-2>
- 471 Herbert-Pucheta, J. E., Mejía-Fonseca, I., Zepeda-Vallejo, L. G., Milmo-Brittingham, D., &  
472 Maya, G. P. (2019). The “Wine- $T_1$ ” NMR experiment for novel wine-metabolome

- 473 fingerprinting with nuclear-spin relaxation. *BIO Web of Conferences*, 12, 02029.  
474 <https://doi.org/10.1051/bioconf/20191202029>
- 475 Hopfer, H., Nelson, J., Collins, T. S., Heymann, H., & Ebeler, S. E. (2015). The combined  
476 impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines. *Food*  
477 *Chemistry*, 172, 486–496. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.113>
- 478 Hopfer, H., Nelson, J., Mitchell, A. E., Heymann, H., & Ebeler, S. E. (2013). Profiling the  
479 trace metal composition of wine as a function of storage temperature and packaging type.  
480 *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(8), 1288. <https://doi.org/10.1039/c3ja50098e>
- 481 Hubaux, Andre., & Vos, Gilbert. (1970). Decision and detection limits for calibration curves.  
482 *Analytical Chemistry*, 42(8), 849–855. <https://doi.org/10.1021/ac60290a013>
- 483 Kostic, D., Mitic, S., Miletic, G., Despotovic, S., & Zarubica, A. (2010). The concentrations  
484 of Fe, Cu and Zn in selected wines from South-East Serbia. *Journal of the Serbian Chemical*  
485 *Society*, 75(12), 1701–1709. <https://doi.org/10.2298/JSC100104133K>
- 486 Leão, P. C. de S., & Chaves, A. R. de M. (2019). Training systems and rootstocks on yield  
487 and agronomic performance of ‘Syrah’ grapevine in the Brazilian semiarid. *Ciência e*  
488 *Agrotecnologia*, 43, e005719. <https://doi.org/10.1590/1413-7054201943005719>
- 489 López-Rituerto, E., Avenzoza, A., Busto, J. H., & Peregrina, J. M. (2010). Evidence of  
490 Metabolic Transformations of Amino Acids into Higher Alcohols through <sup>13</sup>C NMR Studies  
491 of Wine Alcoholic Fermentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(8), 4923–  
492 4927. <https://doi.org/10.1021/jf904442d>
- 493 López-Rituerto, E., Avenzoza, A., Busto, J. H., & Peregrina, J. M. (2013). NMR Study of  
494 Histidine Metabolism during Alcoholic and Malolactic Fermentations of Wine and Their  
495 Influence on Histamine Production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(39),  
496 9464–9469. <https://doi.org/10.1021/jf402489g>
- 497 López-Rituerto, E., Savorani, F., Avenzoza, A., Busto, J. H., Peregrina, J. M., & Engelsen, S.  
498 B. (2012). Investigations of La Rioja Terroir for Wine Production Using <sup>1</sup>H NMR  
499 Metabolomics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(13), 3452–3461.  
500 <https://doi.org/10.1021/jf204361d>
- 501 López-Rituerto, E., Sørensen, K. M., Savorani, F., Engelsen, S. B., Avenzoza, A., Peregrina, J.  
502 M., & Busto, J. H. (2022). Monitoring of the Rioja red wine production process by <sup>1</sup>H -  
503 NMR spectroscopy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 102(9), 3808–3816.  
504 <https://doi.org/10.1002/jsfa.11729>
- 505 Magdas, D. A., Pirnau, A., Feher, I., Guyon, F., & Cozar, B. I. (2019). Alternative approach  
506 of applying 1H NMR in conjunction with chemometrics for wine classification. *LWT*, 109,  
507 422–428. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.04.054>

- 508 Mollo, A., Sixto, A., Falchi, L., Medina, M., & Knochen, M. (2017). Zinc determination in  
 509 Tannat wine by direct injection onto graphite tube: Electrothermal AAS as an alternative to  
 510 flame AAS. *Microchemical Journal*, *135*, 239–244.  
 511 <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.09.008>
- 512 Oliveira, V. D. S., Pereira, G. E., Nascimento Lima, A. M., Salviano, A. M., Nascimento, R.  
 513 L., & Bassoi, L. H. (2018). INFLUENCE OF IRRIGATION STRATEGIES ON THE  
 514 PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ‘SYRAH’ WINE PRODUCED IN SÃO  
 515 FRANCISCO VALLEY. *IRRIGA*, *23*(4), 818–834.  
 516 <https://doi.org/10.15809/irriga.2018v23n4p818-834>
- 517 Pereira, G. E., Gaudillère, J.-P., Leeuwen, C. V., Hilbert, G., Maucourt, M., Deborde, C.,  
 518 Moing, A., & Rolin, D. (2007). RMN 1H METABOLIC PROFILING OF WINES FROM  
 519 THREE CULTIVARS, THREE SOIL TYPES AND TWO CONTRASTING VINTAGES. *J.*  
 520 *Int. Sci. Vigne Vin*.
- 521 Pereira, G. E., Tonietto, J., Zanús, M. C., & Gonçalves, B. (n.d.). *Vinhos no Brasil:*  
 522 *Contrastes na geografia e no. 22*.
- 523 Pereira, L., Gomes, S., Barrias, S., Gomes, E., Baleiras-Couto, M., Fernandes, J., & Martins-  
 524 Lopes, P. (2018). From the Field to the Bottle—An Integrated Strategy for Wine Authenticity.  
 525 *Beverages*, *4*(4), 71. <https://doi.org/10.3390/beverages4040071>
- 526 Pohl, P. (2007). What do metals tell us about wine? *TrAC Trends in Analytical Chemistry*,  
 527 *26*(9), 941–949. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.07.005>
- 528 Ríos-Reina, R., Camiña, J. M., Callejón, R. M., & Azcarate, S. M. (2021). Spectralprint  
 529 techniques for wine and vinegar characterization, authentication and quality control:  
 530 Advances and projections. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *134*, 116121.  
 531 <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116121>
- 532 Soleas, G. J., Diamandis, E. P., & Goldberg, D. M. (1997). Wine as a biological fluid:  
 533 History, production, and role in disease prevention. *Journal of Clinical Laboratory Analysis*,  
 534 *11*(5), 287–313. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2825\(1997\)11:5<287::AID-](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2825(1997)11:5<287::AID-JCLA6>3.0.CO;2-4)  
 535 [JCLA6>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2825(1997)11:5<287::AID-JCLA6>3.0.CO;2-4)
- 536 Solovyev, P. A., Fahl-Hassek, C., Riedl, J., Esslinger, S., Bontempo, L., & Camin, F. (2021).  
 537 NMR spectroscopy in wine authentication: An official control perspective. *Comprehensive*  
 538 *Reviews in Food Science and Food Safety*, *20*(2), 2040–2062. [https://doi.org/10.1111/1541-](https://doi.org/10.1111/1541-4337.12700)  
 539 [4337.12700](https://doi.org/10.1111/1541-4337.12700)
- 540 Tariba, B. (2011). Metals in Wine—Impact on Wine Quality and Health Outcomes.  
 541 *Biological Trace Element Research*, *144*(1–3), 143–156. [https://doi.org/10.1007/s12011-011-](https://doi.org/10.1007/s12011-011-9052-7)  
 542 [9052-7](https://doi.org/10.1007/s12011-011-9052-7)

543 Xiao, H., Roscow, O., Hooker, J., Li, C., Maree, H. J., & Meng, B. (2022). Concerning the  
544 Etiology of Syrah Decline: A Fresh Perspective on an Old and Complex Issue Facing the  
545 Global Grape and Wine Industry. *Viruses*, *15*(1), 23. <https://doi.org/10.3390/v15010023>

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados obtidos nos estudos realizados, pode-se destacar:

- i. A técnica de CLAE permitiu a identificação e quantificação de 25 compostos fenólicos, quatro açúcares e cinco ácidos orgânicos nos vinhos varietais Syrah e Tempranillo analisados.
- ii. A Análise de Componentes Principais permitiu a determinação de possíveis marcadores de tipicidade, tais como catequina, procianidina B1, procianidina B2, ácido lático e a capacidade antioxidante.
- iii. A análise de minerais utilizando o equipamento AAS possibilitou a quantificação dos minerais potássio, manganês, magnésio, cobre e zinco, que são constituintes importantes para a qualidade do vinho.
- iv. A técnica RMN  $^1\text{H}$  utilizada foi eficiente para identificar os principais compostos presentes nos vinhos, tais como ácidos orgânicos, carboidratos, álcoois e fenólicos. No entanto, como se trata de uma bebida complexa precisa-se de um controle rigoroso do pH para realizar a quantificação desses compostos.
- v. Os resultados obtidos neste estudo possuem potencial para contribuir com a rastreabilidade e autenticidade dos vinhos produzidos no Vale do São Francisco, bem como fornecer informações úteis para consumidores, viticultores e bancos de dados de vinhos tintos e espumantes comerciais tropicais brasileiros. Isso pode ser fundamental para descrever os vinhos comerciais e contribuir para o fortalecimento da Indicação Geográfica conquistada em 2022, impulsionando o avanço científico e tecnológico da vitivinicultura na região.

Futuras pesquisas podem direcionar o foco para o estudo metabolômico de vinhos varietais dessa região produzidos em diferentes períodos do ano a fim de identificar se há diferença de marcadores de tipicidade em vinhos de safras de períodos chuvosos e comparar com aqueles produzidos em períodos mais secos.

## ANEXO

ANEXO A - Comprovante de submissão do artigo II.

## Food Chemistry

Atomic absorption spectrometry (AAS) and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy in the evaluation of chemical constituents that determine the quality parameters of São Francisco Valley red wines  
--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	FOODCHEM-D-23-02150
Article Type:	Research Article (max 7,500 words)
Keywords:	Wine; Syrah, Tempranillo; AAS; <sup>1</sup> H-NMR; Minerals; Geographical Origin.
Corresponding Author:	Antonia Souza BRAZIL
First Author:	Dayene Louyse Lirio Dantas
Order of Authors:	Dayene Louyse Lirio Dantas Sanierlly Nascimento Marcos Lima Giuliano Pereira Antonia Souza



ANTONIA SOUZA <antonia.lucia.sc  
Para dayene\_louyse@yahoo.com.br



Responder

Responder a Todos

Encaminhar



qui 16/03/2023 09:50

----- Forwarded message -----

De: <[em@editorialmanager.com](mailto:em@editorialmanager.com)>

Date: qui., 16 de mar. de 2023 às 09:46

Subject: Your PDF has been built and requires approval

To: Antonia Souza <[antonia.lucia.souza@academico.ufpb.br](mailto:antonia.lucia.souza@academico.ufpb.br)>

Food Chemistry

Title: Atomic absorption spectrometry (AAS) and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy in the evaluation of chemical constituents that determine the quality parameters of São Francisco Valley red wines

Authors: Dayene Louyse Lirio Dantas; Sanierlly Nascimento; Marcos Lima; Giuliano Pereira; Antonia Souza